



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO N° 120

**GEOQUÍMICA ELEMENTAL E ISOTÓPICA Pb-Sr-Nd DOS
SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA ESTUARINO DE
BELÉM E DO LITORAL PARAENSE**

Tese apresentada por:

ELMA COSTA OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Jean-Michel Lafon (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa

BELÉM

2016

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Oliveira, Elma Costa, 1970-

Geoquímica elemental e isotópica Pb-Sr-Nd dos sedimentos de fundo
do sistema estuarino de Belém e do litoral paraense / Elma Costa Oliveira.
– 2016.

xi, 219 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Jean-Michel Lafon

Coorientador: José Augusto Martins Corrêa

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de
Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica,
Belém, 2016.

1. Sedimentos marinhos – Pará. 2. Metais pesados. 3. Isótopos -
Separação. I. Título.

CDD 22. ed. 551.4686098115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

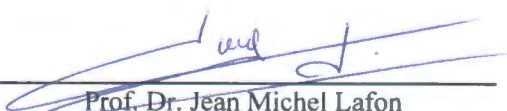
**GEOQUÍMICA ELEMENTAL E ISOTÓPICA Pb-Sr-Nd DOS
SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA ESTUARINO DE
BELÉM E DO LITORAL PARAENSE**

TESE APRESENTADA POR
ELMA COSTA DE OLIVEIRA

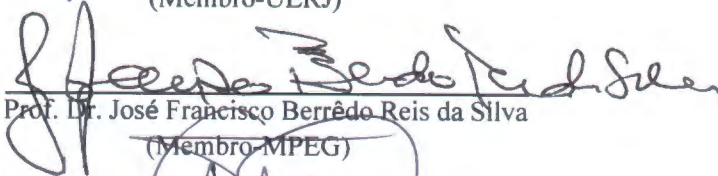
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA.**

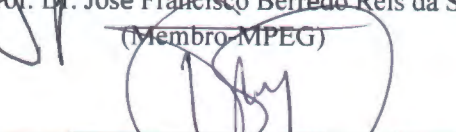
Data de Aprovação: 19 / 12 / 2016

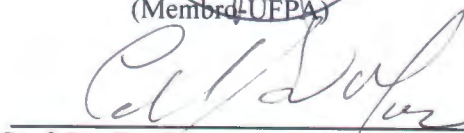
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Jean Michel Lafon
(Orientador-UFPA)


Prof. Dr. Mauro Cesar Geraldês
(Membro-UERJ)


Prof. Dr. José Francisco Berrêdo Reis da Silva
(Membro-MPEG)


Prof. Dr. Marco Antonio Galarza
(Membro-UFPA)


Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura
(Membro-UFPA)

Aos meus pais, Epaminondas e Marly

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos à minha família, em especial à minha mãe pelo grande apoio.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica e principalmente ao Laboratório Pará-iso, que possibilitou desenvolvimento deste estudo.

Ao meu orientador Prof. Jean-Michel Lafon pela paciência, compreensão e pela oportunidade de adquirir conhecimentos.

Ao Prof. José Augusto Martins Corrêa pela co-orientação.

Aos técnicos dos Laboratórios de Sedimentologia e Análises Químicas, e aos bolsistas do Laboratório de Difração de Raio-X e de Oceanografia.

Ao laboratório de Radioquímica da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), na cidade de Poços de Caldas - MG.

Ao Grupo de Pesquisa em Geologia Marinha do PPGG, liderado pelo Prof. Pedro Walfir Souza Filho.

Ao João Milhomem pela confecção dos mapas.

A todos os amigos que contribuíram para a concretização deste estudo, em especial a Susane Rabelo, Simone Pereira, Natasha Pamplona, Socorro Progene.

RESUMO

O crescimento urbano, desordenado na região metropolitana de Belém - estado do Pará, nos últimos anos, tem refletido diretamente na qualidade das águas e sedimentos da baía do Guajará, elemento hidrológico de maior extensão do sistema estuarino de Belém. Este trabalho teve como objetivo principal realizar uma investigação de geoquímica elemental e isotópica dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó para entender as possíveis variações geográficas e temporais recentes dos teores dos metais pesados (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) e da assinatura isotópica de Pb, e avaliar a degradação ambiental gradativa no sistema hidrográfico de Belém. Em complemento, foi desenvolvido um estudo visando identificar variações geoquímicas e isotópicas, utilizando os elementos Sr, Nd e Pb para contribuir no estudo da proveniência dos sedimentos de fundo em locais selecionados do litoral paraense. Os sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó apresentam homogeneidade mineralógica. A composição textural varia de areia a areia siltica e reflete condições hidrodinâmicas muito altas. Uma datação pelo método ^{210}Pb indica uma taxa de sedimentação em torno de $0,7 \text{ cm.ano}^{-1}$ para a margem oeste da baía do Guajará. Os teores de metais traço na fração fina dos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó indicam que ainda não há contribuição antropogênica expressiva nas concentrações de Cu, Cr, Ni e Zn para esses setores do sistema hidrográfico de Belém, porém sugerem um processo incipiente de ação antrópica no caso do Pb. As concentrações trocáveis de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn abaixo do valor de referência *TEL* indicam que os metais não causam efeitos danosos a biota. A comparação com os teores dos mesmos metais nos sedimentos da orla de Belém aponta para uma contribuição maior, nesses últimos, dos efluentes domésticos e rejeitos industriais para Pb e Ni, seguido pelo Cr e praticamente inexistente para o Cu e Zn. As assinaturas isotópicas dos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará confirmam uma contribuição antropogênica para o Pb na escala de toda a baía. O processo de acumulação de Pb se tornou mais eficiente nos últimos 10 anos e deve estar ligado ao crescimento populacional acelerado da cidade de Belém. Os sedimentos do rio Carnapijó ainda não foram afetados pela ação antrópica e os valores médios de concentração ($\text{Pb} = 19,6 \pm 3,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e assinatura isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,196 \pm 0,004$) confirmam os valores de *background* de Pb anteriormente propostos para o sistema hidrográfico da região de Belém, podendo ser utilizados como referência em estudos futuros de geoquímica ambiental no sistema estuarino de Belém. As assinaturas isotópicas do material em suspensão nas margens oriental ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,188$) e ocidental ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,174$) da baía do Guajará

mostram que o material em suspensão é um meio eficiente de transporte do chumbo proveniente dos efluentes domésticos e industriais da cidade de Belém para a margem oeste da baía, em razão dos efeitos de maré na confluência com o rio Guamá. As composições isotópicas de Pb ao longo dos testemunhos mostram uma diminuição da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ para valor de até 1,180 nos 20cm mais superficiais dos testemunhos da margem oeste da baía do Guajará, não observada nos testemunhos do rio Carnapijó. Essa diminuição indica uma provável contribuição antropogênica nos últimos 15 anos na margem oeste da baía do Guajará. A proveniência dos sedimentos de fundo em três setores da Zona Costeira Amazônica no litoral paraense (Foz do rio Amazonas, Golfão Marajoara e setor norte das Reentrâncias Paraenses) foi investigada através da geoquímica elementar e isotópica Sr-Nd-Pb. Para os sedimentos de fundo dos três setores, as assinaturas geoquímicas apontam para uma proveniência a partir de unidades geológicas félsicas da crosta continental superior. Os sedimentos do Canal Sul do rio Amazonas, a norte da ilha do Marajó (Foz do rio Amazonas) apresentaram teores menores de Na_2O e K_2O e CIA maior, indicando um maior grau de intemperismo. As assinaturas isotópicas distintas de Sr, Pb e, principalmente, Nd dos sedimentos dos três setores estudados indicam fontes distintas em natureza e idade. Os sedimentos da Foz do rio Amazonas são provenientes predominantemente dos Andes e regiões sub-andinas, como já demonstrado em trabalhos anteriores. As assinaturas de Sr mais radiogênicas e valores mais negativos de ϵ_{Nd} dos sedimentos da baía do Guajará e rios Carnapijó e Guamá, no setor de Belém, Golfão Marajoara ($0,7267 < ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,7316$; $-17,97 < \epsilon_{\text{Nd}} < -13,58$) e dos estuários dos rios Caeté e Maracanã, setor norte das Reentrâncias Paraenses ($0,7220 < ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,7264$; $-24,05 < \epsilon_{\text{Nd}} < -17,58$) indicam uma contribuição maior de rochas pré-cambrianas nas suas fontes. As idades modelo Nd- T_{DM} (1,62-1,99 Ga) dos sedimentos do Golfão Marajoara sugerem uma participação predominante das unidades metassedimentares da Faixa Araguaia e subordinada das unidades magmáticas e metamórficas do embasamento da Província Tocantins. As idades modelo Nd- T_{DM} (1,70-2,83 Ga) dos sedimentos dos estuários dos rios Caeté e Maracanã retratam uma forte contribuição das rochas do embasamento pré-cambriano (Fragmentos do Cráton de São Luís e Cinturão Gurupi) que afloram na região costeira do nordeste Paraense.

Palavras-chave: Sedimentos de fundo, metais pesados, assinatura isotópica, proveniência, litoral Paraense.

ABSTRACT

In recent years, urban growth has occurred in a disorganized manner in the metropolitan area of Belém, State of Pará, and this is reflected directly in the quality of water and sediments of the Guajará Bay, the main hydrological element of the estuarine system of Belém. This study aimed to conduct an elemental and isotopic geochemical research on bottom sediments from the western margin of Guajará Bay and Carnapijó river to understand the geographical and historical variations of heavy metals (Cu, Cr, Ni, Pb and Zn) contents and isotopic signature of Pb, and to evaluate the gradual environmental degradation in the hydrographic system of Belém. In addition, the provenance of the bottom sediments in three areas of the Amazon Coastal Zone (mouth of the Amazon River, Marajoara Gulf and northeastern coast of Pará) was investigated by elemental and Sr-Nd-Pb isotopic geochemistry. Sediments from the western margin of the Guajará Bay and from the Carnapijó River display mineralogical homogeneity and their sand to silty sand textural composition reflects very high hydrodynamic conditions. ^{210}Pb dating furnished a rate around $0.7 \text{ cm}\cdot\text{year}^{-1}$ for the sedimentation at the western margin of Guajará bay. The trace metal contents in the fine fraction indicate that there are no significant anthropogenic contribution for Cu, Cr, Ni and Zn in the sediments from these sectors of the hydrographic system of Belém. However, the Pb contents suggest a weak anthropic action for this metal. The concentrations of Cu, Cr, Ni, Pb and Zn in the exchangeable fraction below the Threshold Effect Level (*TEL*) indicate that the metals do not offer risk to the local biota. Comparison between the studied sediments and those of the riverside of Belém point to a higher contribution in the latter from domestic sewage and industrial waste for Pb and Ni, followed by Cr and virtually nonexistent for Cu and Zn. The study indicates that the sediments of the Carnapijó River are suitable for use as *background* of the estuarine system of Belém in future geochemical studies. Isotopic signatures of sediments from the western margin of Guajará Bay confirm an anthropogenic contribution of Pb throughout the entire bay. The Pb accumulation process has become more efficient over the last 10 years, and this can be attributed to the rapid population growth of Belém city. Sediments in Carnapijó River are not affected by human activities, and the average concentration values ($\text{Pb} = 19.6 \pm 3.7 \text{ mg kg}^{-1}$) and isotopic signatures ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.196 \pm 0.004$) confirm the background Pb values previously proposed for the river system in the Belém region. The isotopic signatures of suspended matter on the eastern ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.188$) and western ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.174$) margins of Guajará Bay show that suspended matter is an efficient Pb transportation mechanism of domestic and industrial wastewater from Belém

to the western margin of the bay due to tidal effects at the confluence with Guamá River. The Pb isotopic compositions along the sediment cores show a decrease of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio to a value of 1,180 in the shallower 20cm of the cores from the western margin of Guajará Bay, not observed in the cores of Carnapijó River. This decrease indicates a probable anthropogenic contribution over the past 15 years in the western margin of the bay. The provenance of the bottom sediments in three areas of the Amazon Coastal Zone (mouth of the Amazon River, Golfão Marajoara and northeastern coast of Pará) was investigated by elemental and Sr-Nd-Pb isotopic geochemistry. The geochemical signatures of the bottom sediments from the three sectors indicate a provenance from felsic geological units of the upper continental crust. Sediments of the Southern Channel of the Amazon River, north of the Marajó island (mouth of the Amazon River) had lower contents of Na_2O and K_2O and a higher CIA, indicating a higher degree of weathering. The distinct isotopic signatures of Sr, Pb and, principally, Nd of bottom sediments of the three studied sectors indicate different sources in nature and age. The sediments of the mouth of the Amazon River derived predominantly from the Andean and sub-Andean regions, as already shown in previous works. The more radiogenic Sr signatures and more negative ϵ_{Nd} values of the sediments from Guajará Bay and Carnapijó and Guamá rivers, in Belém area, Marajoara Gulf ($0,7267 < ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,7316$; $-17,97 < \epsilon_{\text{Nd}} < -13,58$) and from the estuaries of Caeté and Maracanã rivers, northeastern coast of Pará ($0,7220 < ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,7264$; $-24,05 < \epsilon_{\text{Nd}} < -17,58$) indicate a greater contribution of Precambrian rocks in their sources. Nd- T_{DM} model ages (1.62-1.99 Ga) of the sediments from the Golfão Marajoara suggest a predominant contribution from the metasedimentary units of the Araguaia Belt and a subordinated contribution from the magmatic and metamorphic basement of Tocantins Province. Nd- T_{DM} model ages (1.70-2.83 Ga) of sediment in the estuaries of Maracanã and Caeté rivers portray a strong contribution of Precambrian basement rocks (Craton Fragments of San Luis and Gurupi Belt) that outcrop in coastal region of northeastern Pará.

Keywords: bottom sediments, heavy metals, Sr-Pb-Nd isotopes, provenance, Pará coast

LISTA ILUSTRAÇÕES FIGURAS

Figura 1 - Mapa do sistema hidrográfico de Belém, com a localização das respectivas áreas estudadas, demarcadas pelos retângulos	10
Figura 2 - Comportamento da hidrodinâmica na baía do Guajará	12
Figura 3 - Mapa de localização dos pontos amostrados em Afuá (Canal Sul da foz do rio Amazonas), Maracanã e Caeté, em Belém (baía do Guajará, rio Carnapijó e rio Guamá)	15
Figura 4 - Mapa de localização dos estuários dos rios Maracanã e Caeté (nordeste do Pará), com os respectivos pontos amostrados	16
Figura 5 - Mapa de localização dos diversos estudos sobre metais realizados no sistema hidrográfico de Belém	24
Figura 6 - Diagrama da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ das amostras de testemunhos de sedimentos de fundo(+), (×) sedimentos de fundo do lago Água Preta, (o) sedimentos de fundo do Maguari e (▲) solo do lixão Aurá da região metropolitana de Belém, Moura <i>et al.</i> , (2004)	26
Figura 7 - Mapa de localização dos diversos estudos isotópicos realizados na região metropolitana de Belém.	29
Figura 8 - Mapa simplificado das áreas de estudo, com a localização dos respectivos pontos amostrados	49
Figura 9 - Coleta de um testemunho de sedimento de fundo na confluência do rio Acará com o rio Carnapijó (amostra B1), utilizando testemunhador tipo <i>Russian Peat Borer</i>	50
Figura 10 - Pontos de amostragens dos testemunhos de sedimentos do rio Carnapijó: (A) Testemunho B1- confluência com o Rio Acará, (B) Testemunho B2 - Margem esquerda do rio Carnapijó (C) Testemunho B6 - Margem direita do rio Carnapijó (Ilha Arapiranga), (D) Testemunho B7 - Margem direita do rio Carnapijó (Ilha Mucurás) (E, F) e Testemunhos B8 e B10 - Margem direita do rio Carnapijó (Ilha das Onças)	51
Figura 11 - Pontos de amostragem do material em suspensão na baía do Guajará: (A) Ponto MS3, (B) Ponto MS2, (C) Ponto MS4 e (D) Recipiente de polipropileno utilizado para a coleta (≈100L)	52
Figura 12 - Pontos de amostragem dos testemunhos de sedimento do estuário Maracanã: (A) Ponto do testemunho M1 e (B) Ponto do testemunho M2	53
Figura 13 - Pontos de amostragem dos testemunhos de sedimento de fundo nos diversos setores: (A) Ponto do testemunho do furo da estiva (FDE-1), (B) Ponto do testemunho do furo das ostras (FDO-2) no estuário Caeté e (C) Ponto do testemunho 8A do Canal Sul na foz do rio Amazonas	54
Figura 14 - Radiografia de Raios-X realizada em laboratório médico de um testemunho (amostra B1) da confluência do rio Carnapijó com o rio Acará. (A): radiografia do testemunho e (B): fatiamento do testemunho com pá de plástico	54
Figura 15 - Equipamento de espectrometria Gama da Marca Canberra HPGE Modelo GX4519, (A) Foto do equipamento, (B e C) Detalhes do compartimento interno onde fica a amostra para análise	59
Figura 16 - Etapa de lixiviação das amostras de sedimento de fundo em agitador por 24 horas	60
Figura 17 - Colunas de separação cromatográfica de Pb com resina Biorad Dowex AG1x8	61
Figura 18 - Dissolução das amostras em chapa aquecedora para a análise de Pb, Sr e Nd	62
Figura 19 - Colunas de separação cromatográfica dos elementos terras raras (ETR) com resina Biorad Dowex AG 50W-X8	63
Figura 20 - Calibração das colunas com resina Biorad Dowex AG 50W-X8 dos elementos Pb, Rb, Sr e terras raras (ETR)	64
Figura 21 - Colunas de separação cromatográfica de Sm-Nd com resina Ln (Eichrom®)	65
Figura 22 - Calibração das colunas de separação cromatográfica de Sm-Nd com resina Ln	66
Figura 23 - Colunas de separação cromatográfica de Sr com resina específica (Eichrom®)	63
Figura 24 - Espectrômetro de massa de termo-ionização (TIMS) marca Finnigan modelo MAT 262 do Laboratório Pará-Iso	69

LISTA ILUSTRAÇÕES FIGURAS

Figura 25 - Espectrômetro de massa com fonte plasma ICP-MS Thermo Finnigan Modelo Neptune do Laboratório Pará-Iso	71
Figura 26 - Radiografias dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Carnapijó	125
Figura 27 - Distribuição granulométrica ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará	128
Figura 28 - Distribuição granulométrica ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Carnapijó	129
Figura 29 - Classificação textural ao longo dos testemunhos de sedimento de fundo da região da margem oeste da baía do Guajará	130
Figura 30 - Classificação textural ao longo dos testemunhos de sedimento de fundo do rio Carnapijó, diagramas de Shepard (1954).	131
Figura 31 - Difrátogramas de Raios-X do testemunho da ilha Jararaca (2A), representativo das amostras de profundidade de 0 - 10cm, 11 - 20cm, 21 - 30cm e 31 - 45cm. Legenda: Orientada (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL) e Aquecida (AQ), Sm: Esmectita, I: Illita, Kln: Caulinita e Qtz: Quartzo	133
Figura 32 - Difrátogramas de Raios-X representativo do testemunho B6, representativo das amostras de profundidade de 0 - 10cm, 11 - 20cm, 21 - 30cm , 31 - 45cm e 41 - 49cm. Legenda: Orientada (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL) e Aquecida (AQ), Sm: Esmectita, I: Illita, Kln: Caulinita e Qtz: Quartzo	134
Figura 33 - Matéria orgânica (%) ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó	135
Figura 34 - Comportamento do Cu, Cr e Ni ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó	138
Figura 35 - Comportamento dos metais Pb e Zn ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó	139
Figura 36 - Matrizes de correlação ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará	140
Figura 37 - Matrizes de correlação ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem da baía do Guajará	141
Figura 38 - Matrizes de correlação ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Carnapijó	141
Figura 39 - Matrizes de correlação ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Carnapijó	142
Figura 40 - Comportamento da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coluna estratigráfica da cobertura sedimentar da região de Belém	13
Tabela 2 - Teores totais médios de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn (mg kg^{-1}) encontrados na fração fina de sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém.	23
Tabela 3 - Dados isotópicos encontrados em sedimentos superficiais e testemunhos das diversas áreas estudadas na região metropolitana de Belém.	28
Tabela 4- Composições isotópicas de Sr, Nd e Pb obtidas em material em suspensão, sedimentos, águas (da região Amazônica) e rocha	44
Tabela 5 - Composições isotópicas de Pb nos diversos reservatórios da Terra	47
Tabela 6 - Resultados das razões isotópicas de Sr obtidas por TIMS e ICP-MS em amostras de testemunhos de sedimentos da região das ilhas da baía do Guajará, do rio Carnapijó e da Zona Costeira Amazônica	74
Tabela 7 - Resultados das razões isotópicas do material de referência NBS 981 para o Pb analisado por espectrometria de massa - ICP-MS	76
Tabela 8 - Resultados das razões isotópicas do material de referência NBS 987 para Sr, analisado por espectrometria de massa - ICP-MS	76
Tabela 9 - Resultados das razões isotópicas dos materiais de referência BCR-1, La Jolla e Nd (UFGA) para Sm e Nd, analisados por espectrometria de massa TIMS e ICP-MS	77
Tabela 10 - Percentagem na fração total das frações areia, silte e argila nos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó	127
Tabela 11 - Concentrações totais dos metais nas frações finas das amostras de testemunho de sedimento de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó em mg kg^{-1} e Fe, Al, Mg e M.O em (%-peso)	137
Tabela 12 - Resultados das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por TIMS e ICP-MS* em testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó	144

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xii
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. PROBLEMÁTICA E JUSTIFICATIVA	5
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	9
4.1. SISTEMA HIDROGRÁFICO DE BELÉM	9
4.1.1. Clima e Vegetação	10
4.1.2. Hidrodinâmica e Sedimentologia	11
4.1.3. Desenvolvimento urbano e industrial da região metropolitana de Belém	14
4.2. OUTRAS ÁREAS ESTUDADAS	14
4.2.1. Desembocadura da foz do rio Amazonas (Ilha do Marajó)	16
4.2.2. Estuários dos rios Maracanã e Caeté, litoral nordeste Paraense	17
4.3. SÍNTESE DOS TRABALHOS REALIZADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA HIDROGRÁFICO DE BELÉM	19
CAPÍTULO 2	30
2. GEOQUÍMICA DOS METAIS PESADOS (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn)	30
2.1. Cobre (Cu)	30
2.2. Cromo (Cr)	31
2.3. Níquel (Ni)	32
2.4. Chumbo (Pb)	32
2.5. Zinco (Zn)	33
3. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Pb EM SEDIMENTOS APLICADA A ESTUDOS AMBIENTAIS	34
3.1. CONCEITOS GERAIS	34
3.2. ISÓTOPOS DE Pb NO MEIO AMBIENTE	35
4. GEOCRONOLOGIA PELO MÉTODO ²¹⁰Pb	38
4.1. PRINCÍPIOS DO MÉTODO DE DATAÇÃO POR ²¹⁰ Pb	38
5. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Sr-Nd-Pb E A PROVENIÊNCIA DE SEDIMENTOS	39
5.1. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Sr	39
5.2. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Nd	40
5.3. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Pb	43
5.4. EXEMPLO NO BRASIL E NA REGIÃO AMAZÔNICA	44
CAPÍTULO 3	48
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	48
3.1. COLETA DAS AMOSTRAS	48
4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA	54
4.1. RADIOGRAFIAS DE RAIOS-X	54
4.2. ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS E SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO FINA	55
4.3. ANÁLISES MINERALÓGICAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	55
5. ANÁLISE GEOQUÍMICA	56
5.1. MATÉRIA ORGÂNICA	56

5.2. CONCENTRAÇÕES DOS METAIS	56
6. ANÁLISE RADIOMÉTRICA DO ²¹⁰Pb	57
7. ANÁLISES ISOTÓPICAS DE Pb, Sr e Nd	59
7.1. LIXIVIAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO Pb DA FRAÇÃO FINA	60
7.1.1. Lixiviação do Pb	60
7.1.2. Separação química e purificação de Pb	60
7.2. DISSOLUÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE Pb, Sr E Sm-Nd (FRAÇÃO TOTAL)	61
7.3. CALIBRAÇÃO DAS COLUNAS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETRs) E COLUNAS DE Sm-Nd	62
7.3.1. Separação química e purificação dos elementos Pb, Rb, Sr e Terras Raras (ETR)	62
7.3.2. Separação química e purificação dos elementos Sm e Nd	64
7.3.3. Separação química e purificação do Sr	67
7.3.4. Separação química e purificação do Pb	67
7.4. ANÁLISES ISOTÓPICAS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA (TIMS e ICP-MS)	67
7.5. CONTROLE DOS BRANCOS EXPERIMENTAIS	75
7.6. Controle da acurácia e reprodutibilidade das análises isotópicas	75
CAPÍTULO 4	78
DISTRIBUIÇÃO DOS METAIS TRAÇOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA HIDROGRÁFICO DA REGIÃO DE BELÉM, PA (MARGEM OESTE DA BAÍA DO GUAJARÁ E RIO CARNAPIJÓ).	
CAPÍTULO 5	98
DISTRIBUTION AND ISOTOPIC COMPOSITION OF LEAD IN BOTTOM SEDIMENT FROM THE HYDROGRAPHIC SYSTEM IN BELÉM, PARÁ (WESTERN BANK OF GUAJARÁ BAY AND CARNAPIJÓ RIVER).	
CAPÍTULO 6	124
6. EVOLUÇÃO TEMPORAL DE METAIS E ISÓTOPOS DE Pb DOS TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS DE FUNDO DA BAÍA DA GUAJARÁ E DO RIO CARNAPIJÓ	124
6.1. ANÁLISE TEXTURAL E GRANULOMÉTRICA	124
6.2. IDENTIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS	132
6.3. MATÉRIA ORGÂNICA	135
6.4. COMPORTAMENTO DOS METAIS	136
6.5. COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS DE Pb	142
7. INTERPRETAÇÕES E DISCUSSÃO	146
CAPÍTULO 7	148
ASSINATURA ISOTÓPICA Sr-Nd-Pb E PROVENIÊNCIA DE SEDIMENTOS DE FUNDO DO LITORAL PARAENSE (ZONA COSTEIRA AMAZÔNICA).	
CAPÍTULO 8	181
8. CONCLUSÕES	181
REFERÊNCIAS	185

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O crescimento urbano, desordenado na região metropolitana de Belém nos últimos anos, tem refletido diretamente na qualidade das águas e sedimentos do rio Guamá e da baía do Guajará, elementos hidrológicos de maior extensão desta região.

A baía do Guajará vem sofrendo uma degradação ambiental que tem aumentado gradativamente devido ao acelerado processo de adensamento populacional e industrial do município de Belém, através do lançamento de resíduos líquidos domésticos e industriais, sem um tratamento prévio, provocando danos aos organismos e sedimentos (Idesp, 1990). Por outro lado, o estuário Guajarinó tem uma intensa hidrodinâmica e conseqüentemente uma grande capacidade de diluição dos efluentes domésticos lançados nas margens da baía do Guajará (Gregório & Mendes, 2009).

A geoquímica de sedimentos fluviais, estuarinos e costeiros fornece importantes indicações sobre suas origens e sobre os tipos de mudanças ocorridas no ambiente devido às influências naturais e antropogênicas. A composição química dos sedimentos fluviais geralmente apresenta um alto grau de variações espaciais de acordo com a proveniência, transporte fluvial e deposição (Roig *et al.*, 2005; Hortellani *et al.*, 2008). A aplicação de isótopos radiogênicos em estudos hidrológicos, geológicos e atmosféricos para a caracterização de fontes naturais ou antropogênicas já é amplamente utilizada em complemento de estudos geoquímicos de elementos traços (Moraes *et al.*, 2004; Moura *et al.*, 2004; Gioia *et al.*, 2006; Queiroz *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2012). Em particular o estudo dos isótopos de Pb se revelou de grande importância em geologia ambiental quando se percebeu que, diferentemente dos outros metais pesados, as assinaturas isotópicas do Pb de proveniência antropogênica eram distintas da assinatura isotópica do Pb de origem natural (geogênica), podendo portanto serem utilizadas como traçador de fontes de contaminação deste elemento (Munksgaard *et al.*, 1998; Monna *et al.*, 1999; Teutsch *et al.*, 2001; Banner, 2004; Geraldès *et al.*, 2006; Komarék *et al.*, 2008; Cheng & Hu, 2010; Bird, 2011).

O presente estudo tem como intuito principal realizar uma investigação geoquímica para entender as possíveis variações geográficas e temporais recentes dos teores dos metais pesados (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) e da assinatura isotópica de Pb para avaliar a contaminação ambiental em sedimentos de fundo no sistema hidrográfico de Belém.

Em complemento, foi desenvolvido um estudo visando identificar variações geoquímicas e isotópicas, utilizando os elementos Sr, Nd e Pb para contribuir no estudo da proveniência dos sedimentos de fundo em locais selecionados do litoral paraense.

As análises isotópicas, foco principal do estudo, foram realizadas no laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso) do Instituto de Geociências da UFPa. O trabalho contou com a colaboração do laboratório de Radioquímica da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), na cidade de Poços de Caldas - MG, para a obtenção dos dados para a geocronologia de ^{210}Pb . E também com a colaboração do Grupo de Pesquisa em Geologia Marinha do PPGG, liderado pelo Prof. Pedro Walfir Souza Filho, para os estudos de proveniência no litoral paraense.

A tese foi estruturada em 8 capítulos. No primeiro capítulo são apresentados os objetivos deste trabalho, a problemática e as justificativas, seguida de uma descrição dos locais das áreas estudadas e suas respectivas características e uma síntese dos estudos anteriores sobre a distribuição dos metais e as assinaturas isotópicas de Pb, realizados em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico de Belém e em áreas próximas. No segundo capítulo são apresentados os princípios e conceitos da geoquímica dos metais pesados Cu, Cr, Ni, Pb, Zn e da geoquímica isotópica de Pb, Sr e Nd aplicadas a estudos ambientais. Os princípios da geocronologia pelo método de ^{210}Pb em sedimentos de fundo também são abordados. Uma descrição detalhada dos procedimentos utilizados para o tratamento das amostras, determinação de teores dos metais, datação radiométrica de ^{210}Pb e análise isotópica de Pb, Sr e Nd constitui o capítulo 3. O capítulo 4 é apresentado o artigo sobre a distribuição dos metais traços na porção superficial dos sedimentos na forma de um artigo publicado na revista *Geoquímica Brasiliensis*. O capítulo 5 consiste de um artigo publicado no *Brazilian Journal of Geology* dedicado à discussão das assinaturas isotópicas de Pb na porção superficial dos sedimentos e em material em suspensão. Um sexto capítulo inclui a apresentação e interpretação dos resultados da evolução temporal dos metais e da composição isotópica de Pb nos testemunhos de sedimento. O capítulo 7 apresenta os resultados e interpretações das composições isotópicas de Pb-Sr-Nd com as considerações para a investigação da proveniência dos sedimentos. Finalmente as principais conclusões dos estudos desenvolvidos na tese são recapituladas no capítulo 8.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a aplicação da geoquímica dos metais em conjunto com a geoquímica isotópica de Pb por espectrometria de massa de fonte plasma ICP-MS e TIMS em sedimentos de fundo e material em suspensão em estudos ambientais como traçadores da ação antrópica e de proveniência. A área escolhida para o estudo é o sistema hidrográfico de Belém-PA e alguns setores da Zona Costeira Amazônica, no litoral paraense. Pretende-se neste trabalho abordar as seguintes questões:

- Investigar a distribuição de metais pesados (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) em testemunhos de sedimentos de fundo, enfocando mais especificamente as ilhas da margem esquerda da baía do Guajará e o setor próximo à cidade de Barcarena ao longo do rio Carnapijó, até a desembocadura do rio Pará.

- Contribuir para o estabelecimento de um *background* geogênico e identificar as possíveis contribuições antropogênicas dos metais por meio da avaliação dos teores de metais e da determinação da assinatura isotópica de Pb e de sua variação (razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) no sistema hidrográfico de Belém.

- Estabelecer um registro histórico da acumulação dos metais traços determinando as variações de teores dos metais e de composição isotópica de Pb nas últimas décadas em conjunto com a datação radiométrica ^{210}Pb dos testemunhos de sedimentos de fundo. Com isso, pretende-se avaliar a evolução da contribuição antropogênica ao longo desse período de tempo de acordo com o crescimento da urbanização da região metropolitana de Belém.

- Em complemento, busca-se investigar possíveis variações composicionais naturais nos sedimentos de fundo em escala regional no litoral paraense e investigar a proveniência desses sedimentos, pelo meio da geoquímica elementar e da geoquímica isotópica de Sr (razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), Nd (razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) e Pb (razão $^{208,207,206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$). Para essa finalidade, além do sistema hidrográfico de Belém, representativo do sistema estuarino do rio Pará-Baía do Marajó, foram escolhidas algumas áreas adjacentes como os estuários dos rios Maracanã (Município de Maracanã) e Caeté (Município de Bragança), ambos no Nordeste do Pará, e um ponto de referência, próximo de Macapá (Amapá) no Canal Sul da foz do rio Amazonas, a norte da ilha do Marajó.

- Finalmente, esse trabalho constitui uma contribuição analítica ao Laboratório Pará-Iso com a implantação/adaptação de protocolos experimentais visando a análise das composições isotópicas de Sr, Nd e Pb em uma mesma amostra de sedimento, assim como contribuir para ajustar os protocolos para a análise isotópica desses elementos por espectrometria de massa de fonte de plasma indutivamente acoplado ICP-MS.

3. PROBLEMÁTICA E JUSTIFICATIVAS

Historicamente, a instalação de um espectrômetro de massa ICP-MS, Neptune da marca Thermo-Fisher, proporcionou ao Laboratório de Geologia Isotópica um salto qualitativo significativo na obtenção de dados isotópicos assim como um salto quantitativo importante na produtividade do laboratório. Além disso, na Rede Nacional de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais (Rede *Geochronos*), no âmbito da qual o espectrômetro de massa ICP-MS foi adquirido, o Laboratório Pará-Iso tem planejado reforçar a sua vocação para estudos ambientais. Portanto, esse trabalho se insere na linha de pesquisa em Geoquímica Isotópica Aplicada do grupo de Pesquisa em Geocronologia e Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UFPA.

A escolha dos elementos Pb, Sr e Nd para serem utilizadas em conjunto como traçadores isotópicos nos sedimentos de fundo é justificada pelas informações diferenciadas que esses traçadores proporcionam na avaliação da origem desses elementos nos sedimentos (Banner, 2004; Faure & Mensing, 2005; Miller *et al.*, 2015).

O elemento Pb, por conter isótopos radiogênicos provenientes da desintegração radioativa de U e Th sofre variações isotópicas e a sua composição isotópica depende diretamente da razão U/Pb (e Th/Pb) e da idade do ambiente onde fica estocado (Faure, 1986; Dickin, 1995; Banner, 2004; Faure & Mensing, 2005). Nos sedimentos, a composição isotópica do Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) permite monitorar a variação nas fontes desse metal ou a mistura de fontes. Em específico, os isótopos de Pb são marcadores extremamente sensíveis à contribuição antropogênica tendo em vista a diferença significativa entre a composição isotópica de Pb de origens industrial (antropogênica) e natural (geogênica). Os isótopos do Pb têm se mostrado bastante eficiente para evidenciar ações antrópicas mesmo quando outros marcadores geoquímicos clássicos (teores de metais pesados, por exemplo) não registram essas influências (Chiradia *et al.*, 1997; Cheng & Hu, 2010).

No caso do elemento Sr, as assinaturas isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em sedimentos dependem sobretudo dos materiais transportados em suspensão nas águas de rios e refletem um controle de primeira ordem pela geologia (isto é, tipo e idade das rochas) das regiões que elas drenam (Wadleigh *et al.*, 1985; Goldstein & Jacobsen, 1987; Palmer & Edmond, 1992; Banner, 2004). Sendo assim variam de acordo com as formações geológicas atravessadas pelos rios e que originaram a matéria em suspensão, sendo em geral valores isotópicos variáveis e elevados ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em média de 0,712), em contraste com áreas oceânicas atuais onde a água do mar apresenta um valor médio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ atual constante de 0,70916 (Banner, 2004).

As taxas de crescimento de ^{87}Sr e da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dependem da concentração de Rb e da razão Rb/Sr, respectivamente nas rochas.

A composição isotópica do Nd em sedimentos de fundo não depende apenas do decaimento do ^{147}Sm a partir da deposição desses sedimentos, mas também das idades das rochas que os originaram (Faure & Mensing, 2005). Com efeito, os sedimentos têm razões Sm/Nd constantes e similares às das rochas das quais foram derivadas. Os processos de erosão, transporte e deposição praticamente não afetam o sistema Sm-Nd, e as razões medidas e parâmetros calculados em rochas sedimentares refletem com fidelidade as características das rochas fonte dos detritos. Assim, razões isotópicas das rochas ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$), idades modelo (T_{DM}) e parâmetro como ϵ_{Nd} (que compara a composição isotópica das amostras com a composição de referência dos meteoritos condriticos) têm sido utilizados como traçadores de proveniência em sedimentos fluviais ou marinhos recentes de rios e de regiões costeiras no Brasil (por exemplo: McDaniel *et al.*, 1997; Parra & Pujos, 1998; Borba *et al.*, 2003; Roig *et al.*, 2005; Viers *et al.*, 2008; Zang *et al.*, 2015, Medeiros Filho *et al.*, 2016; etc.).

Vários estudos voltados à geoquímica ambiental e/ou isotópicos utilizando Pb como traçador isotópico, foram realizados nos sedimentos de fundo na região metropolitana de Belém, muitos deles por pesquisadores e estudantes do Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da UFPa tais como Carvalho (2001), Corrêa & Pereira (2002), Carvalho (2002), Moura *et al.*, (2004), Saraiva (2007), Nascimento (2007), Porto (2009), Oliveira (2009) e Santos *et al.*, (2012) e Oliveira *et al.*, (2016).

O trabalho mais recente no setor de Belém foi a dissertação de Carvalho (2012), a qual investigou o comportamento dos metais (Co, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) nos sedimentos de fundo as proximidades de algumas ilhas da margem esquerda da baía do Guajará em conjunto com o comportamento dos isótopos de Pb.

Os sedimentos das margens direita e esquerda do rio Guamá possuem baixos teores totais de Pb e Cu e não representam nenhum risco para o ecossistema aquático. Por outro lado teores de Cr e Ni são mais elevados e podem constituir um possível risco para os organismos aquáticos deste rio, embora suspeita-se que essas concentrações de Cr e Ni sejam de origem natural, sem influência significativa de ações antrópicas (Nascimento, 2007).

A assinatura isotópica de Pb sobretudo na margem esquerda do rio ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,195$ -1,20), encontrada por Santos *et al.*, (2012) para os sedimentos de fundo do rio Guamá, permite considerar esse valor como representativo da composição isotópica do Pb natural, confirmando o valor de 1,20 proposto por Moura *et al.*, (2004).

O registro histórico das concentrações e composições isotópicas de Pb foi estabelecido em dois testemunhos de sedimentos de fundo do rio Guamá através da datação radiométrica por ^{210}Pb e mostrou que não houve mudança significativa da assinatura isotópica nesses sedimentos ao longo dos últimos 60 anos (Lafon *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2012).

Na margem ocidental da baía do Guajará na região das ilhas (ilha Jararaca, Mirim, Jutuba e das Onças) o aumento dos teores de Pb associado a uma diminuição da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nos sedimentos de fundo indicam uma contribuição significativa de origem antropogênica. Santos *et al.*, (2012) sugeriram que as fontes antropogênicas mais prováveis dos metais estejam ligadas aos canais que despejam esgotos para a margem direita da baía, porém essa hipótese precisa ser confirmada. Mais recentemente Oliveira *et al.*, (2016) avaliaram os sedimentos de fundo do rio Murucupi, Canal do Arrozal e rio Pará no setor de Barcarena adjacente ao setor de Belém e encontraram uma variação natural de teores de Pb, Cu, Cr, Zn e Ni, porém com assinaturas isotópicas de Pb indicando contribuições antropogênicas provenientes de efluentes domésticos dos centros urbanos no rio Murucupi.

Em área mais afastada de Belém, no estuário do rio Maracanã (Nordeste do Pará), Delfino (2006) estudou a distribuição de metais pesados e obteve teores elevados de Pb, Cr, Cu e Ni, quando comparados aos valores encontrados por Nascimento (2007) no sistema hidrográfico de Belém. Esses resultados sugerem que variações importantes de teores de metais pesados podem ocorrer em condições naturais, tendo em vista que a área estuarina do rio Maracanã pode ser considerada como desprovida da ação antrópica.

Apesar dos estudos geoquímicos anteriormente realizados serem bastante abrangente na região de Belém, os estudos isotópicos limitaram-se a alguns setores do sistema hidrográfico de Belém.

Sendo assim, uma investigação geoquímica, e sobretudo, isotópica mais ampla na região de Belém, será de grande importância para o entendimento das variações de teores de metais nos sedimentos e distinguir os fatores naturais e antropogênicos que influenciam essas variações.

Em complemento ao estudo isotópico de Pb, que trata mais especificamente dos problemas de contaminação de metais no sistema hidrográfico de Belém, as determinações das variações geoquímicas e isotópicas naturais de Pb, Sr e Nd podem auxiliar no estudo da proveniência e transporte dos sedimentos no litoral paraense (estuário do rio Pará-Baía do Marajó, no setor de Belém; estuários dos rios Macaranã e Caeté, Canal Sul da foz do rio Amazonas) em função da localização na Zona Costeira Amazônica.

A interpretação dessas variações poderá contribuir, no futuro, para revelar mudanças na hidrodinâmica do sistema hidrográfico em escala regional.

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1. SISTEMA HIDROGRÁFICO DE BELÉM

Na confluência dos rios Acará e Guamá forma-se a denominada baía do Guajará ou estuário Guajará, localizada em frente à parte noroeste da cidade de Belém e prolongando-se até próximo da ilha de Mosqueiro, onde se encontra com a baía do Marajó, que constitui junto com o rio Pará o sistema estuarino do sul na foz do rio Amazonas (sistema estuarino rio Pará - baía do Marajó). Numerosas ilhas e canais compõem a margem esquerda (ou margem oeste) da baía do Guajará, sobressaindo-se a ilha das Onças, Jararaca, Mirim, Paquetá-Açu e Jutuba. Ao longo da margem direita (ou margem leste) localiza-se a cidade de Belém e mais a norte, separadas pelos “furos” do Maguari e das Marinhas, as ilhas de Outeiro e Mosqueiro, respectivamente (Pinheiro, 1987). A oeste da baía do Guajará, separado por algumas ilhas (tais como a ilha das Onças, Mucuras e Arapiranga) o rio Carnapijó, está posicionado entre o rio Pará e a baía do Guajará, próximo ao município de Barcarena.

A área estudada é composta de três setores principais a baía do Guajará, englobando as ilhas das Onças, Jararaquinha, Jararaca, Paquetá Açu, o rio Carnapijó e o rio Guamá. As áreas estudadas estão enquadradas entre os paralelos 01° 10' - 01° 30' S e 48° 40' - 48° 20'O (Figura 1).

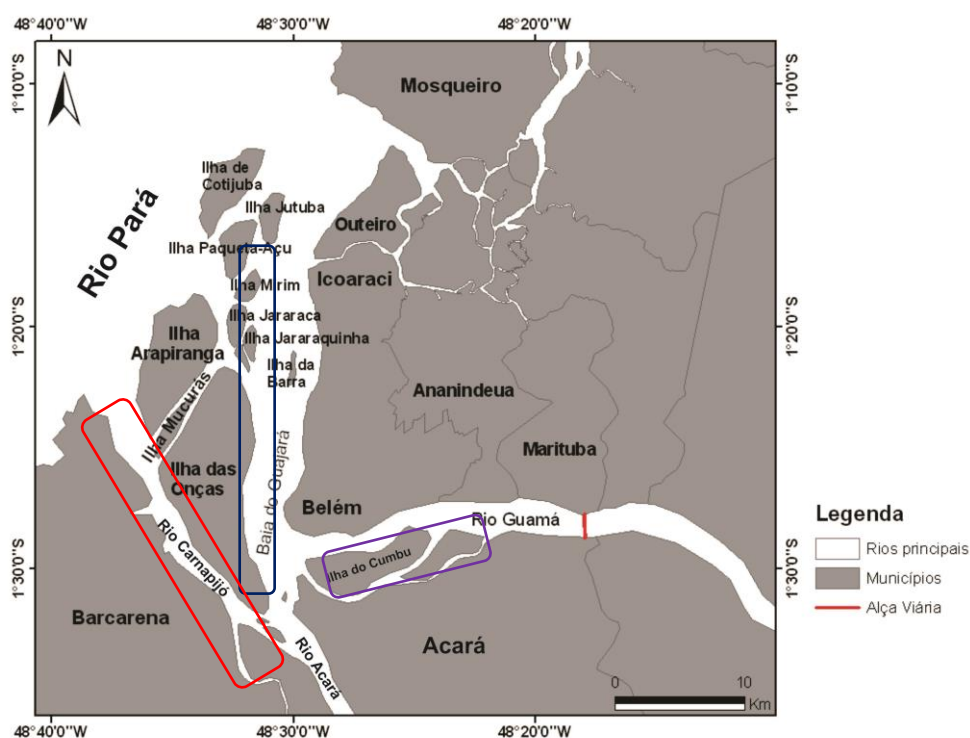


Figura 1- Mapa do sistema hidrográfico de Belém, com a localização das respectivas áreas estudadas, demarcadas pelos retângulos.

4.1.1. Clima e vegetação

Na região metropolitana de Belém, o clima se caracteriza por uma marcada isotermia, com amplitudes térmicas menores que 2°C, com base nas temperaturas médias dos meses mais quentes e mais frios (Penteado, 1968). O clima corresponde à tropical úmido, caracterizado por dois períodos diferentes, um mais chuvoso e o outro menos chuvoso. Com maior intensidade de dezembro a junho enquanto que o período de julho a novembro apresenta o menor índice pluviométrico (Lima, 1979). O regime das chuvas exerce uma grande influência sobre os rios da região, que por sua vez interferem no estuário Guajará (Menezes, 1999).

A vegetação das margens estuarinas encontra-se fortemente condicionada aos fatores geomorfológicos, podendo-se distinguir, predominantemente, três tipos (Pinheiro, 1987):

a) vegetação de várzea, típica de área inundável, sob controle periódico das marés.

Está intimamente relacionada aos processos de colmatação natural provocada pelas inundações nos períodos de enchente em consequência de elevada concentração de material sólido em suspensão das águas estuarinas.

- b) vegetação de floresta densa associada aos terrenos mais elevados ditos de terra firme. Nestes terrenos mais elevados ou gradando desde a várzea alta até a terra firme, ocorrem as florestas densas, caracterizadas, principalmente, por uma maior diversidade de espécies com predominância das dicotiledôneas.
- c) florestas secundárias, associadas às áreas desmatadas, ocupando uma apreciável distribuição na região.

4.1.2. Hidrodinâmica e sedimentologia

O estuário Guajará é classificado como um sistema com padrão de circulação uniforme, que no período entre preamar e baixa-mar tende a ser homogêneo e com baixas concentrações iônicas na superfície da água. A salinidade da água na baía do Guajará, em frente à cidade de Belém, varia de 0 a 4,5‰ (Paiva *et al.*, 2006).

Segundo Santos *et al.*, (2012), os ventos que predominam na baía do Guajará são aqueles com direção nordeste e leste representam cerca de 45% dos ventos na cidade de Belém.

Com isso a superfície da água na baía do Guajará, mesmo em condições de ventos fracos, caracteriza-se por um sistema relativamente agitado, sobretudo pela ação de correntes de marés, com a presença de ondulações irregulares, definindo claramente um regime de fluxo turbulento. Apesar da forte imposição das correntes de marés, as ondas geradas pelos ventos representam um importante agente na dinâmica do estuário Guajará, as quais propiciam a mistura das águas e ressuspensão praticamente constante dos sedimentos de fundo nos bancos e margens (Corrêa & Pereira, 2002).

A baía do Guajará apresenta o canal da ilha das Onças localizado na borda oeste da ilha das Onças, o canal do meio entre a ilha da Barra e a margem leste da cidade, o canal Oriental sendo a continuação do canal do Meio, e do rio Guamá. No canal da ilha das Onças predomina as correntes de vazantes, onde a margem esquerda reflete um caráter erosivo de fluxo, enquanto que nos canais do Meio e Oriental predominam correntes de enchente. Segundo Gregório & Mendes (2009), na baía do Guajará é comum em marés de sizígia as correntes de enchente já instalada no canal Oriental encontrar o fluxo contrário das correntes de vazante, que fluem pelos canais do Meio e da ilha das Onças.

Há uma bifurcação na zona central da baía no sentido das correntes, sendo uma em direção a vazante e outra a montante, resultando em uma zona de dissipação de energia das correntes de maré, correspondendo à zona de deposição de carga sedimentar dos rios Guamá e Acará no setor sul da baía (Figura 2).

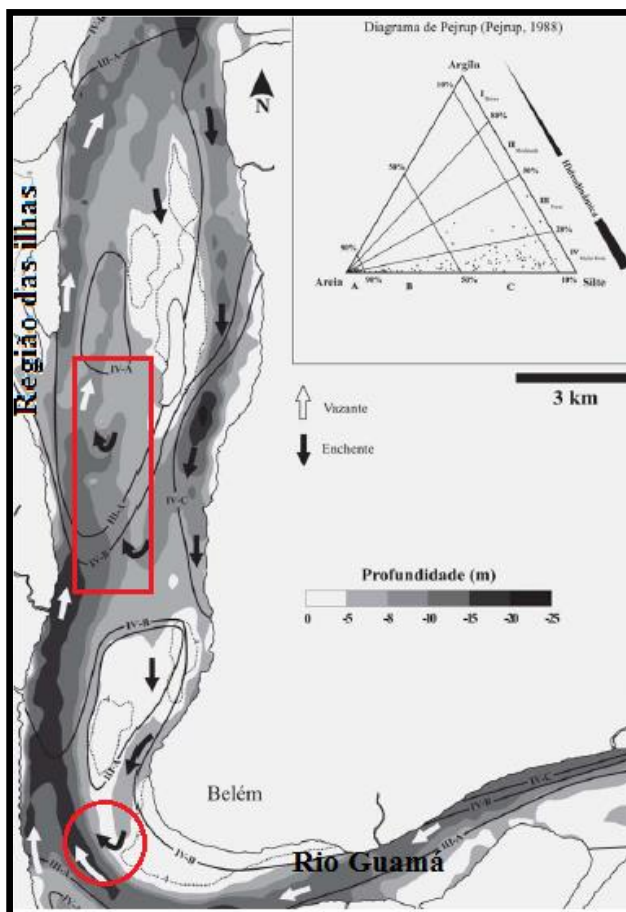


Figura 2 – Comportamento da hidrodinâmica na baía do Guajará (Gregório & Mendes, 2009).

Segundo Corrêa & Pereira (2002), a composição mineralógica do material em suspensão nas águas estuarinas assemelha-se àquela encontrada nos sedimentos pelíticos, ocorrendo caulinita, illita, esmectita e interestratificados de illita-esmectita. Estes sedimentos depositados no estuário Guajará são agrupados segundo a granulometria em duas fácies texturais: a fácies lamosa (argila e silte) distribuída nas regiões marginais do estuário e a fácies arenosa (areias e areias siltosas), que ocorre em diversos bancos e preenche parcialmente os principais canais e todo o eixo central do rio Guamá.

A geologia da região é representada principalmente pela Formação Pirabas predominantemente carbonática, pela Formação Barreiras de depósitos arenosos e argilosos, pelos depósitos aluvionares siliciclásticos e pela sedimentação areno-argilosa da unidade Pós-Barreiras (Sá, 1969).

A bacia do Marajó, no norte do Pará se estende desde as plataformas do Pará e Amapá até o continente, atravessando a ilha do Marajó, limita-se a sul com a bacia do Grajaú, através do Arco Capim e a oeste tem o seu limite com a Bacia do Amazonas marcado pelo Arco Gurupá.

Trata-se de um rifte preenchido por seqüências de rifte cretáceas e cenozóicas, depositadas sobre o embasamento Pré-Cambriano, sendo equivalentes as coberturas do Grupo Barreiras e Pós-Barreiras (Rossetti & Goés, 2004).

A seguir é apresentada a coluna estratigráfica da região de Belém (Tabela 1). As outras áreas estudadas do litoral paraense apresentam características geológicas similares, com exceção do rio Caeté que nas suas proximidades possuem unidades específicas do embasamento Pré-Cambriano (Rossetti & Goés, 2004).

Tabela 1 - Coluna estratigráfica da cobertura sedimentar da região de Belém (Rossetti & Goés, 2004).

Era	Período	Época	Unidade	Descrição
Cenozóico	Quaternário	Holoceno	Sedimentos Modernos	Areias de granulometria fina a média, marrom intercaladas a argilas escuras, com restos vegetais, distribuídas nas orlas dos rios e igarapés.
		Pleistoceno	Pós-Barreiras	Sedimentos inconsolidados, areno-argilosos, finos a médios, com concreções Ferruginosas.
	Terciário	Mioceno-Plioceno	Grupo Barreiras	Arenitos ferruginosos, areias finas a médias, siltosas e argilas.
		Oligo Mioceno	Formação Pirabas	Calcários muito fossilíferos e margas, intercalados com folhelhos ritmicos e arenitos calcíferos.

4.1.3. Desenvolvimento urbano e industrial da região metropolitana de Belém

A região metropolitana de Belém (RMB) concentra mais de 1,8 milhões de habitantes e compreende além da cidade de Belém os municípios de Ananindeua e Marituba. A economia da cidade de Belém é baseada nas atividades do comércio, serviços e turismo, embora seja também desenvolvida uma atividade industrial com grande número de indústrias alimentícias, navais, metalúrgicas, pesqueiras, químicas e madeiras.

Esta cidade está localizada a 173 km do Oceano Atlântico, na margem direita do estuário Guajará, fazendo limites ao sul com o rio Guamá e ao norte com a baía do Marajó, até o extremo oriental da ilha de Mosqueiro, e a oeste com a baía do Marajó. Há uma grande concentração de indústrias entre o bairro de Val de Cans e o distrito de Icoaraci as margens da baía do Guajará. Essas indústrias, dentre as quais, do pescado, cervejaria entre outras descartam efluentes para a baía. Nos últimos 15 anos a RMB perdeu em torno de 200 km² (cerca de 17%) de sua cobertura florestal. A maior parte da floresta nativa remanescente se encontra nas ilhas e em áreas restritas tais como áreas militares, instituições públicas de ensino e pesquisa (EMBRAPA, MPEG, UFPA e UFRA) (Paranaguá *et al.*, 2003). Alguns municípios perderam suas áreas de florestas para atividades agrícolas e instalações de novas indústrias.

4.2. OUTRAS ÁREAS ESTUDADAS

A Zona Costeira Amazônica (ZCA) representa a região litorânea norte do Brasil, compreendida entre o rio Oiapoque no Amapá (na fronteira com a Guiana Francesa) e a baía de São Marcos no estado do Maranhão. Abrange, portanto, as faixas costeiras dos estados do Amapá, Pará e Maranhão, com extensão de cerca 2250 km. A ZCA está dividida em cinco setores do norte para sul, (1) Setor de campos lamosos do Amapá, (2) Cabo Norte, (3) Foz do Amazonas e o Golfão Marajoara, (4) Reentrâncias Paraenses e Maranhenses e o (5) Golfão Maranhense (Souza Filho *et al.*, 2005). As áreas de estudo estão localizadas nos setores da Zona Costeira Amazônica no litoral paraense (Foz do rio Amazonas, Golfão Marajoara e setor norte das reentrâncias Paraenses).

O setor de campos lamosos do Amapá é constituído por zona de terras alagáveis e encontra-se bordejados por sedimentos da bacia da foz do Amazonas e pelos sedimentos do grupo Barreiras.

A foz do rio Amazonas e o Golfão Marajoara correspondem a um setor de máxima influência de descarga fluvial do rio Amazonas sendo constituído por sedimentos terciários e quaternários. As Reentrâncias Paraenses e Maranhenses apresentam sedimentos do grupo Barreiras e do Quaternário.

Segundo Gibbs (1967), mais de 80% da carga anual de material em suspensão ($\approx 5 \times 10^8$ toneladas) do rio Amazonas é formado por silte e argila, derivados dos Andes e que nos meses chuvosos, a média da carga em suspensão próxima a foz do rio atinge valores de 125 mg L^{-1} .

A sedimentação fina predominante ao longo da costa do Amapá é representada por silte argiloso, argila siltica e areia siltica e está associada principalmente a pluma do rio Amazonas. Os processos hidrodinâmicos são responsáveis pela variação textural dos sedimentos que apresentam uma mineralogia composta principalmente por caulinita, ilita, montmorilonita e quartzo, a qual em grande parte é considerada como proveniente dos Andes (Corrêa & Ávila, 2001, Lima, 2003).

As áreas estudadas estão entre os paralelos $0^\circ 08' - 3^\circ 0' \text{S}$ e $51^\circ 0' - 46^\circ 30' \text{O}$ (Figura 3). A amostragem foi realizada no Canal Sul da foz do rio Amazonas, e em dois rios menores do litoral Paraense (rios Maracanã e Caeté) e no sistema hidrográfico de Belém (baía do Guajará, rio Carnapijó e rio Guamá).

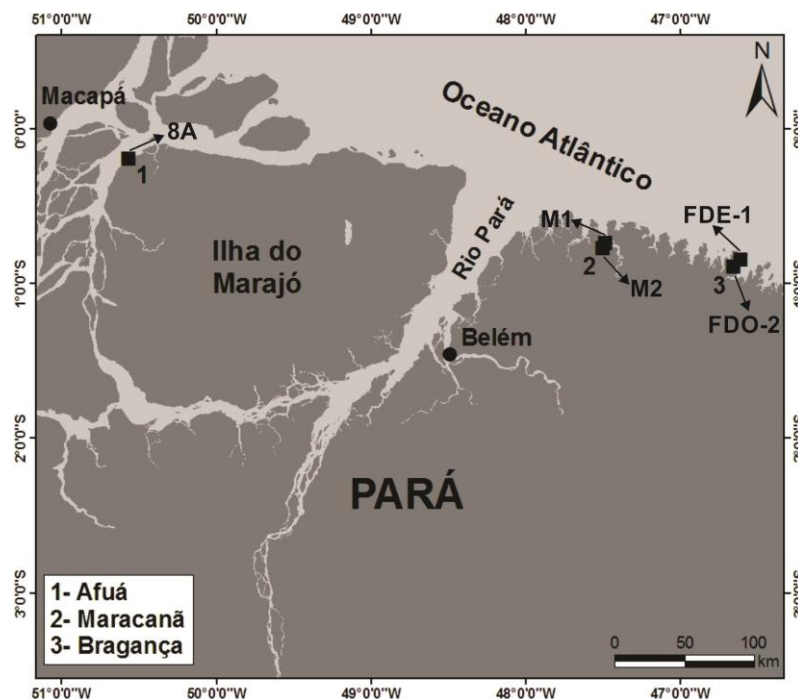


Figura 3 - Mapa de localização dos pontos amostrados em Afuá (Canal Sul da foz do rio Amazonas), Maracanã e Caeté, em Belém (baía do Guajará, rio Carnapijó e rio Guamá).

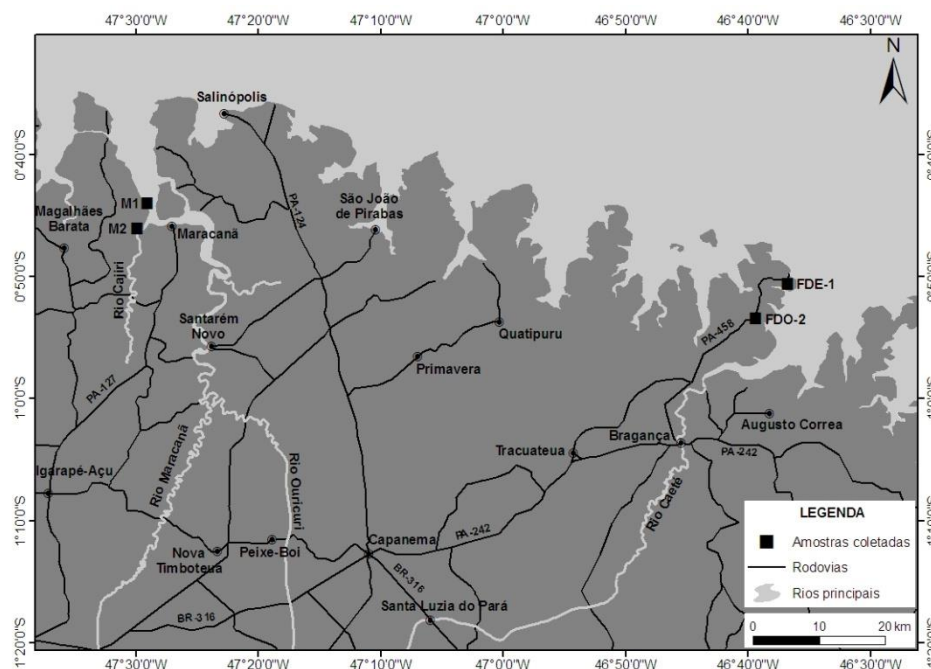


Figura 4 - Mapa de localização dos estuários dos rios Maracanã e Caeté (nordeste do Pará), com os respectivos pontos amostrados.

4.2.1. Desembocadura da foz do rio Amazonas (Ilha do Marajó)

O rio Amazonas nasce da união dos rios Negro e Solimões e representa o principal aporte de material sedimentar em direção ao oceano Atlântico. A bacia do rio Amazonas constitui a mais extensa rede hidrográfica do globo terrestre, que ocupa uma área total de 6.925.674 km². Em seu baixo curso, os principais tributários como os rios Tapajós, Xingu, Trombetas, Jari e Paru traz uma contribuição reduzida no aporte de sedimentos devido ao baixo relevo dos escudos Pré-Cambrianos (Allègre *et al.*, 1996; McDaniel *et al.*, 1997; Roddaz *et al.*, 2005). Segundo Gibbs (1967), mais de 80% da carga anual de material em suspensão ($\approx 5 \times 10^8$ toneladas) do rio Amazonas é formado por silte e argila, derivados dos Andes e a média da carga em suspensão próxima a foz do rio atinge valores de 125 mg L⁻¹ nos meses chuvosos. A sedimentação fina predominante ao longo da costa do Amapá é representada por silte argiloso, argila siltica e areia siltica e está associada principalmente a pluma do rio Amazonas. Os processos hidrodinâmicos são responsáveis pela variação textural dos sedimentos que apresentam uma mineralogia composta por argilominerais, principalmente esmectita, illita, clorita e caulinita, proveniente dos Andes, da erosão das margens e da remobilização dos sedimentos terciários da bacia amazônica (Corrêa & Ávila, 2001; Guyot *et al.*, 2007).

Na proximidade da foz, antes de formar o estuário à norte da ilha do Marajó, o rio Amazonas se divide em dois canais, o Canal Norte que é formado predominantemente por águas do rio Amazonas, enquanto o Canal Sul tem contribuição de águas do rio Xingu (Corrêa & Ávila, 2001).

O clima é equatorial úmido caracterizando-se por temperatura média em torno de 27°C e havendo alta pluviosidade e umidade nos seis primeiros meses do ano. A vegetação é caracterizada na porção ocidental por floresta ombrófila densa aluvial e densa de terras baixas, na porção oriental por campo natural inundável, savana, campo cerrado (IDESP, 1974). A geologia da região é formada pela formação Pirabas, Barreiras e Pós-Barreiras (Rosseti & Valeriano, 2007).

4.2.2. Estuários dos rios Maracanã e Caeté, litoral nordeste Paraense

Os estuários dos rios Maracanã e Caeté estão localizados na mesorregião nordeste do Pará na Planície Costeira Bragantina, a leste do estuário do rio Pará distante aproximadamente de 210 km de Belém e com distância entre os dois estuários de aproximadamente 150 km. Segundo Souza Filho & El-Robrini (1996), a área costeira de Bragança é subdividida em três unidades geomorfológicas como Planície Aluvial, Planície Estuarina e Planície Costeira.

Em todo o litoral paraense, predominam unidades geológicas dos períodos Neógeno e Quaternário. Fazem parte deste contexto a Formação Pirabas (calcários cinzas e amarelados intercalados com lamitos e arenitos calcários de idade do final do Oligoceno/Eomioceno) sedimentos neogênicos da Formação Barreiras (lamitos, arenitos e, localmente, conglomerados), sedimentos Pós-Barreiras do Quaternário e sedimentos holocênicos (Rosseti, 2001, 2006). A Formação Pirabas ocorre de forma descontínua, estando exposta ao longo de falésias costeiras, cortes de estradas e minas a céu aberto e em subsuperfície. No Nordeste do Pará, há registros desta formação em algumas localidades no litoral e interior (Távora *et al.*, 2010).

Na porção nordeste do estado do Pará, próximo à divisa com o estado do Maranhão ocorrem ainda os domínios Pré-Cambrianos Fragmento Cratônico de São Luís e Cinturão Gurupi.

O Fragmento São Luís engloba as rochas Pré-Cambrianas de idade principalmente riacianas (2,30 a 2,05 Ga) que afloram próximo à costa atlântica na região limítrofe entre os estados do Pará e Maranhão.

É denominado de fragmento cratônico em virtude de correlações geológica e geocronológica que sugerem fortemente que esse terreno seja um fragmento do Cráton Oeste Africano isolado na Plataforma Sul-Americana após a formação do Oceano Atlântico sul no mesozoico (Hurley *et al.*, 1967; Torquato & Cordani, 1981; Lesquer *et al.*, 1984; Klein & Moura, 2008).

É interpretado como um orógeno paleoproterozoico envolvendo pelo menos uma fase acrescionária entre 2,24 e 2,15 Ga, responsável pela geração de seqüências metavulcanossedimentares e dos granitóides cálcio-alcálinos associados e uma fase colisional entre 2,10 e 2,08 Ma, marcada pelo metamorfismo regional e colocação de granitóides. O Cinturão Gurupi constitui uma faixa móvel de idade neoproterozoica a eopaleozoica desenvolvida no sudoeste do Fragmento Cratônico de São Luís. Grande parte das unidades geológicas são paleoproterozoicas relacionadas ao Fragmento Cratônico de São Luís, porém nota-se alguns registros de magmatismo neoproterozoico em torno de 732 Ma, 625 Ma e 549 Ma (Klein *et al.*, 2005a,b; Palheta *et al.*, 2009; Klein & Lopes, 2011; Klein *et al.*, 2012).

Este estuário possui limite a norte com o oceano Atlântico (Figura 3 e 4). A bacia hidrográfica é classificada como mesorregião, e subdividida em três subregiões: as áreas interiores localizadas em Santa Maria do Pará (BR-316), a área de transição situada a partir de Nova Timboteua (PA-324) e a área estuarina que se estende de Santarém Novo (PA-438) até a sede de Maracanã (PA-127).

O clima é o do tipo Am (Tropical Úmido), e é caracterizado por ser quente e úmido com estação seca prolongando-se de junho a novembro e um período chuvoso bem acentuado, com fortes chuvas nos demais períodos do ano (dezembro a maio) e temperaturas oscilando entre 21 e 31°C (Martorano *et al.*, 1993). Nas áreas de nascentes se destaca as remanescentes formações florestais, a capoeira derivada de desmatamentos para cultivos agrícolas e palmeiras. Na área de transição é possível identificar a floresta primária, a capoeira e o manguezal, além de campos alagados.

Estuário Caeté

O estuário do rio Caeté está localizado na região nordeste do Pará na Planície Costeira Bragantina, a leste da foz do rio Amazonas, distante aproximadamente de 210 km de Belém (Figura 3 e 4). A bacia hidrográfica do rio Caeté promove o encontro das águas continentais com o oceano Atlântico, estando assim ligada diretamente à zona costeira (Rocha, 2009). As características climáticas são similares para ambos os estuários do Caeté e Maracanã.

A vegetação desta região está classificada como vegetação secundária conhecida regionalmente como capoeira em área que originalmente era recoberta pela floresta Equatorial, floresta Hidrófila e Higrófila de Várzea, conhecida como mata de várzea ou igapó que recobre áreas menos degradadas da Planície Fluvial e vegetação de mangue ocupa toda a Planície Costeira Bragantina, penetrando em direção ao continente ao longo dos canais estuarinos.

4.3. SÍNTESE DOS TRABALHOS REALIZADOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA HIDROGRÁFICO DE BELÉM

A região metropolitana de Belém possui uma urbanização crescente e desordenada, a qual tem contribuído para o aumento da produção de resíduos sólidos e líquidos, os quais alcançam direta ou indiretamente o rio Guamá e a baía do Guajará. Desde o início dos anos 90, vários estudos geoquímicos e isotópicos em sedimentos de fundo foram realizados na baía do Guajará e no rio Guamá na região metropolitana de Belém (Tabela 2 e Figura 5). É apresentado a seguir uma síntese dos estudos anteriores sobre distribuição dos metais e as assinaturas isotópicas de Pb em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico de Belém e em áreas próximas.

Mazzeo (1991) investigou as variações dos teores de metais pesados nos sedimentos de fundo dos canais da Bernardo Sayão, da Tamandaré, do Reduto, das Armas e do Una, os quais deságuam na baía do Guajará e o canal da Quintino Bocaiúva e o Igarapé Tucunduba, os quais deságuam no rio Guamá na cidade de Belém. Observou que todas as vias de drenagem são influenciadas por um poluente em comum, os efluentes domésticos. O canal da Bernardo Sayão sofre influência indireta da descarga dos efluentes da indústria siderúrgica COPALA (hoje desativada) por intermédio das marés do rio Guamá e também recebe diretamente descarga de óleo usado proveniente da oficina mecânica de empresa de ônibus. No igarapé Tucunduba foi constatado a ocorrência de fontes poluidoras de Cr pelo curtume Santo Antônio, o qual lançava grandes quantidades deste metal no igarapé.

Oliveira (1997) estudou a concentração dos metais em sedimentos de fundo do rio Aurá no município de Ananindeua, por sua proximidade em relação ao depósito de lixo do Aurá e por ser considerado o principal tributário do rio Guamá. Os teores de metais medidas no rio Aurá foram elevados, se aproximando aos encontrados em drenagens consideradas poluídas, tais como o Igarapé Tucunduba.

Carvalho (2001) investigou o impacto da ação antrópica no lago Água Preta, principal fonte de água de abastecimento da cidade de Belém, através da determinação da concentração de metais pesados em testemunhos e da composição isotópica do Pb. Os teores de metais mostraram-se mais elevados nas ramificações do lago próximas às zonas de ocupação urbana comparados aos teores às proximidades da barragem e da adutora.

Corrêa & Pereira (2002) realizaram um estudo geoquímico em sedimentos de fundo da baía do Guajará com o intuito de avaliar o grau de contaminação dos sedimentos em duas áreas, sendo que a primeira está situada na margem direita da baía do Guajará próximo a saída do canal do Una e a segunda situada na porção sul da baía do Guajará e na margem esquerda do rio Guamá. Os dados mostraram que as amostras da primeira área apresentaram concentrações maiores que aquelas observadas na segunda área, com exceção do Pb que apresentou maior concentração na primeira área. Foi observado também que as amostras localizadas próximas a foz do canal do Una apresentaram maiores concentrações as quais diminuem e a medida que se afastavam do canal.

Por sua vez, Carvalho (2002) avaliou a influência do lançamento de esgoto sobre a qualidade do sedimento na orla da baía do Guajará. Foram escolhidas para efeito de comparação duas áreas sendo uma mais impactada, localizada entre o canal do Una e o distrito de Icoaraci e outra menos impactada, localizada próximo a ilha do Cumbu. E mostrou que as maiores concentrações estão localizadas na área mais impactada, sugerindo um enriquecimento devido a maior influência antropogênica. Na área menos impactada, foi observado um aumento na concentração desses metais a medida que se aproxima do rio Guamá, sugerindo um provável reflexo do aumento da influência antrópica oriunda do despejo de esgoto *in natura* da cidade na baía do Guajará. Os resultados obtidos tanto por Corrêa & Pereira (2002) quanto por Carvalho (2002) mostraram que a baía do Guajará vem sofrendo influência antropogênica destes metais através dos canais de drenagem da cidade, o que confirma os resultados de Mazzeo (1991).

Saraiva (2007) estudou os sedimentos da margem ocidental da baía do Guajará, ao longo das ilhas das Onças, Jararaquinha, Mirim, Jutuba e próximo ao Canal de Val de Cans, na orla de Belém. Obteve teores similares para o Cu, Cr, Pb e Zn aos encontrados por Corrêa & Pereira (2002) e Carvalho (2002) na orla de Belém, enquanto que para o Ni encontrou valores abaixo aos destes autores. E mostra através deste estudo, que a baía do Guajará ainda não apresenta índices alarmantes de contaminação neste setor estudado.

Visando estudar a distribuição da concentração dos metais em sedimentos de fundo do rio Guamá e evidenciar possíveis contribuições antropogênicas ligadas às atividades industriais e urbanas da cidade de Belém, Nascimento (2007) realizou um estudo na margem esquerda do rio Guamá, precisamente nas ilhas do Cumbu e Grande até as proximidades da ponte da Alça Viária e na margem direita próxima à desembocadura do rio Aurá. Na margem esquerda do rio Guamá, as concentrações de Cr, Pb, Ni e Cu apresentaram uma leve tendência a diminuição na direção a jusante, mais claramente evidenciada pelo Cr, resultante do efeito conjugado do fluxo natural do rio com a maré. Obteve também um valor médio de Pb considerado representativo do *background* para o rio Guamá de 18 mg kg^{-1} . As concentrações dos metais encontradas na margem direita do rio Guamá não diferem das encontradas na margem esquerda do rio, e apresentaram a mesma tendência de uma leve redução dos teores em direção à baía do Guajará atribuindo esse comportamento ao fluxo natural do rio. Entretanto a autora identificou uma importante variação das concentrações de metais pesados no rio, abaixo e acima com o rio Aurá, indicando claramente a interferência local desse rio e a possibilidade de uma contribuição do rio Aurá, já que esse rio recebe quantidades significativas de chorume, resultante da decomposição do principal depósito de lixo da cidade de Belém.

Em síntese, os teores dos metais pesados obtidos nos trabalhos acima citados em sedimentos da baía do Guajará e do rio Guamá mostram que os valores mais elevados dos metais estão localizados na baía e localmente na margem direita do rio Guamá, próximo à desembocadura do rio Aurá, sugerindo que as fontes antropogênicas dos metais estão ligadas aos canais que conduzem esgoto *in natura* para a baía e para o rio.

Araújo (2009) quantificou as concentrações de Cu, Cr, Zn, Ni e Pb e determinou as composições isotópicas de chumbo em sedimentos de fundo do igarapé Ananim (no distrito de Icoaraci) e Ariri (município de Ananindeua), tributários do rio Maracacuera para verificar possíveis contribuições antropogênicas oriundas das atividades industriais e/ou urbanas do Distrito de Icoaraci. Mostrou que os sedimentos apresentaram uma leve diminuição dos teores de metais em direção ao rio Maracaçüera, correspondendo a uma distribuição natural em um ambiente com baixa influência antropogênica, uma vez que a ocupação humana é muito restrita em grande parte da área. Entretanto foram encontradas elevadas concentrações de metais em um ponto localizado a montante deste rio, indicando uma interferência local de origem antropogênica, provavelmente resultante da proximidade do bairro do Coqueiro.

Carvalho (2012) realizou um estudo combinando a determinação de teores de metais (Co, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) com a razão isotópica de Pb com o intuito de estabelecer um registro histórico e investigar as fontes de Pb natural ou antropogênica em testemunhos de sedimentos de fundo na margem oeste da baía do Guajará em frente a cidade de Belém, encontrou um valor médio de Pb interpretado como *background* de 25 mg kg^{-1} , mostrando uma diferença de *background* natural entre o rio Guamá de 18 mg kg^{-1} e a baía. Os teores de metais ao longo do tempo variaram muito pouco, apresentando uma leve diminuição nos tempos mais recentes estando relacionada às mudanças do regime hidrodinâmico da baía.

Com o intuito de avaliar as possíveis contaminações provenientes dos resíduos do complexo industrial e núcleo urbano de Barcarena, Porto (2009) analisou os sedimentos do rio Barcarena e encontrou uma elevada concentração dos elementos traços no sentido da nascente a foz do rio comparado com os valores obtidos por Nascimento (2007) e Saraiva (2007). As maiores concentrações foram encontradas próximas ao núcleo urbano e ao Porto de São Francisco. Os elementos Cu, Cr, Pb e Ni apresentaram concentrações superiores representando um indício que os sedimentos do rio Barcarena podem eventualmente provocar efeitos danosos aos organismos bentônicos.

Ainda no setor de Barcarena, Oliveira *et al.*, (2016) avaliaram os teores de metais nos sedimentos de fundo do rio Murucupi, Canal do Arrozal e rio Pará e encontraram apenas variações naturais para os elementos Pb, Cu, Cr, Zn e Ni.

Holanda (2010) ao estudar o comportamento dos metais nos sedimentos de fundo em duas áreas com características opostas, sendo uma área sob influência antropogênica (baía do Guajará e o rio Guamá) e outra considerada de referência e área de proteção ambiental (baía do Marajó), observou que as maiores concentrações dos metais nos sedimentos foram encontradas na baía do Guajará enquanto que no rio Guamá foi obtida as menores concentrações. Na baía do Marajó, obteve valores elevados homogêneos considerados de origem natural, já que esta área é considerada de proteção ambiental. Finalmente, no rio Maracanã, localizado na mesorregião Nordeste do Pará, os teores dos metais encontrados em sedimentos de fundo por Delfino (2006) foram superiores para o Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em relação a todos os trabalhos anteriores realizados na baía do Guajará. Como esta região é localizada dentro de uma área de proteção ambiental e é isenta de evidências de contribuição antrópica, os teores dos metais encontrados foram considerados de origem geogênica e característicos da região estudada.

Tabela 2 - Teores totais médios de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn (mg kg^{-1}) encontrados na fração fina de sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém.

Localização	Amostra	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
Baía do Marajó						
Baía do Marajó ¹	Sedimento superficial	21	103	40	28	85
Margem Direita da baía do Guajará (Orla de Belém)						
Canal do Una (a norte e a sul do canal) ²	Sedimento superficial	16	65,5	38,8	38,3	74
Canal do Una e Distrito de Icoaraci (baía do Guajará) ³	Sedimento superficial	16	66	24	59	70
Rio Ariri e Igarapé Ananim ⁴	Testemunho de sed.	19,2	74	22,1	25,3	77
Baía do Guajará						
Ilhas (das Onças, Jararaquinha, Mirim, Jutuba) ⁵	Sed. sup. e Testemunho	18	59,7	19,3	33,3	73,7
Baía do Guajará ¹	Sedimento superficial	17	91	32	27	69
Rio Guamá						
Rio Aurá (próximo ao depósito de lixo) ⁶	Sedimento superficial	65	164	44	13	115
Rio Aurá (afastado do depósito de lixo) ⁶	Sedimento superficial	40	59	44	7,3	70,5
Ilha do Cumbu ^{2,3}	Sedimento superficial	13	36	35	54,5	33
Margem esquerda ⁷	Sedimento superficial	12	45	16	18	52
Margem direita ⁷	Sedimento superficial	13	43	16	16	60
Barcarena						
Rio Barcarena ⁸	Sedimento superficial	34,2	105,5	33,6	34,7	93
Rio Murucupi ⁹	Sedimento superficial	19,9	77,1	22,3	28,3	84
Canal do Arrozal ⁹	Sedimento superficial	16,7	57	19,9	25,1	60,3
Rio Pará ⁹	Sedimento superficial	22,1	72,8	27,2	27,1	73

Referências: 1 - Holanda (2010), 2 - Corrêa & Pereira (2002), 3 - Carvalho (2002), 4 - Araújo (2009), 5 - Saraiva (2007), 6 - Oliveira (1997), 7 - Nascimento (2007), 8 - Porto (2009), 9 - Oliveira *et al.*, (2016).

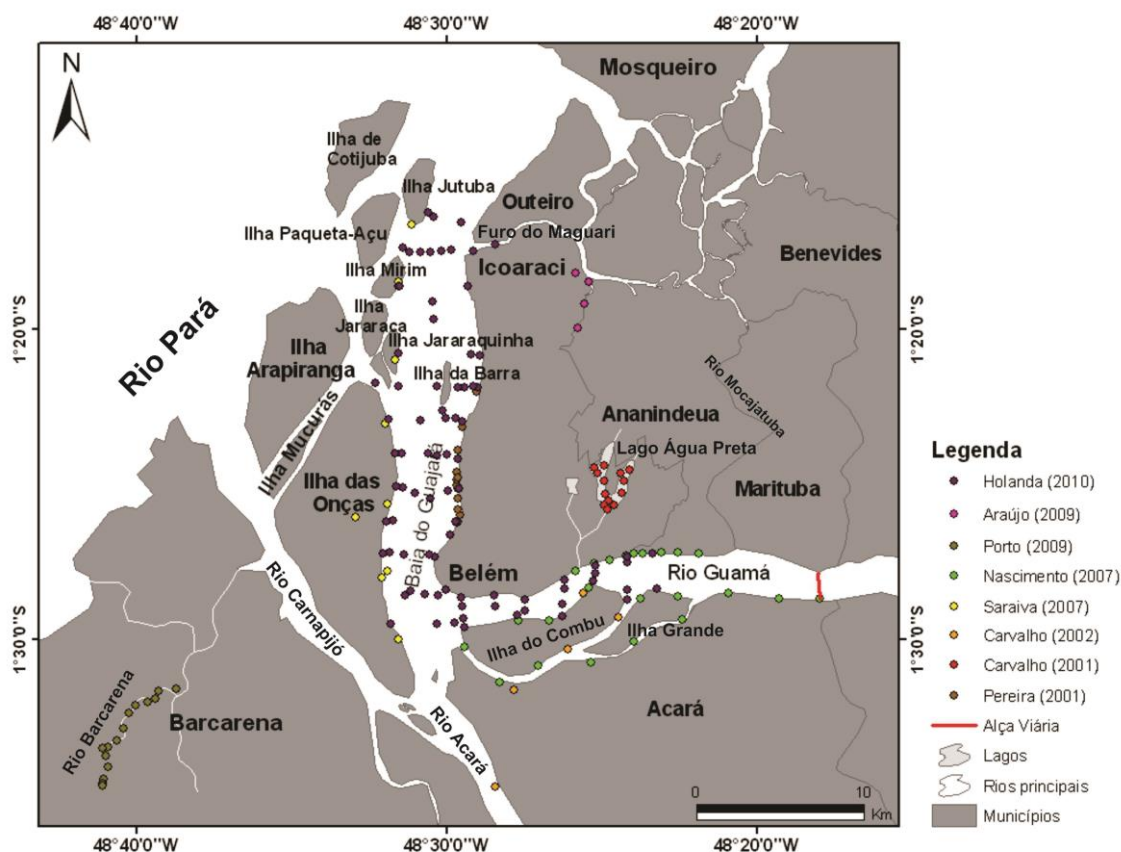


Figura 5 - Mapa de localização dos diversos estudos sobre metais realizados no sistema hidrográfico de Belém. Fonte: Modificado de Pinheiro (1987).

Além de estudos geoquímicos na região metropolitana de Belém, vários estudos envolvendo isótopos de Pb juntamente com a concentração foram realizados. Os pontos investigados nesses estudos foram compilados na tabela 3 e localizados na figura 7.

Os primeiros dados isotópicos foram obtidos por Belúcio (1999) em sedimentos de fundo no furo do Maguari, localizado ao norte da cidade de Belém. As razões isotópicas de Pb refletiram valores considerados normais para o ambiente natural sem ter significativas influências de contribuições antropogênicas. Entretanto amostras de sedimentos coletados em um afluente do furo do Maguari (rio Mocajutuba), apresentaram razões baixas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,179 e 1,162) indicando influência antrópica, uma vez que próximo deste local havia uma indústria de cerâmica operando por vários anos e que utilizava substâncias a base de chumbo para o acabamento do envidraçamento da cerâmica.

Os sedimentos de fundo do furo Maguari apresentaram um aumento da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ associada a uma diminuição de teor de Pb à medida que se afastam do rio Mocajatuba em direção à desembocadura na baía do Guajará onde apresentaram valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ próximos de 1,199; considerados valores do meio ambiente natural sem influência de Pb antropogênico.

Um estudo realizado por Carvalho (2001) em sedimentos de fundo, na principal fonte de água de abastecimento da cidade de Belém (Lago Água Preta), identificou três grupos, sendo o primeiro localizado na porção do lago próximo a BR 316 (principal rodovia de acesso à Belém) e nos bairros Guanabara e Águas Lindas, já bastante urbanizados, com valores de razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ compreendidos entre 1,166 - 1,176. O segundo grupo corresponde à porção do lago às imediações da barragem e da adutora com valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,192 - 1,194 e o terceiro corresponde entre os trechos intermediários as duas áreas apresentando valores das razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,187 - 1,188.

Piratoba Morales (2002) encontrou baixa razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,145 - 1,174) em amostras de solo, coletadas no depósito de lixo do Aurá e nas redondezas, enquanto que uma amostra de sedimento coletada no rio Guamá, próximo ao ponto de captação de água da Companhia de Saneamento do estado do Pará (COSANPA), que abastece os lagos Água Preta e Bolonha, forneceu uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,192 considerado como Pb de origem geogênica. Posteriormente os dados de Belúcio (1999), Carvalho (2001) e Piratoba Morales (2002) foram reunidos em um artigo de síntese por Moura *et al.*, 2004.

Os autores juntaram os dados isotópicos das amostras de solo e sedimento de fundo no diagrama $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Figura 6). O alinhamento obtido sugere uma mistura entre duas diferentes fontes de Pb para os sedimentos e solos, sendo uma fonte provavelmente relacionada com a erosão das rochas (geogênica) e a outra fonte relacionada com a contribuição antropogênica.

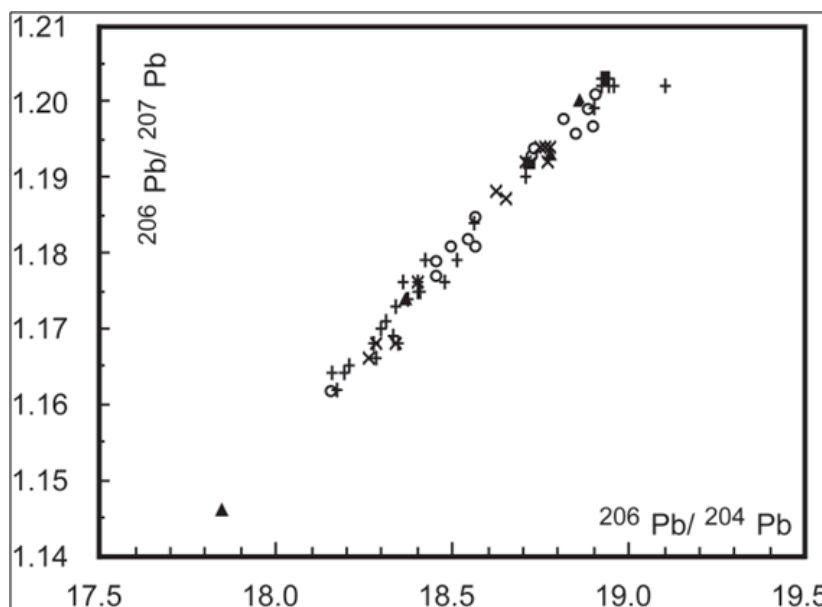


Figura 6 - Diagrama da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ das amostras de testemunhos de sedimentos de fundo(+), (x) sedimentos de fundo do lago Água Preta, (o) sedimentos de fundo do Maguari e (▲) solo do lixão Aurá da região metropolitana de Belém, Moura *et al.*, (2004).

Oliveira (2009) investigou a concentração e composição isotópica do Pb em organismos oligoquetas e poliquetas na baía do Guajará, no terminal do Miramar, na desembocadura do Canal do Una e na desembocadura do igarapé Tucunduba no rio Guamá. Os oligoquetas e os poliquetas apresentaram concentrações respectivas de Pb de 5 e 3mg kg^{-1} , já que pela capacidade de regular os metais em seu organismo, em sedimentos poluídos esses invertebrados não enriquecem na mesma proporção que os sedimentos. Os organismos demonstraram serem bons bioindicadores apenas em ambientes moderadamente poluídos. A autora obteve também valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em sedimentos de fundo do rio Guamá de 1,193 similar ao valor de 1,194 encontrado por Santos *et al.*, (2012).

Na desembocadura do Canal do Una, uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,167 foi encontrada, traduzindo uma contribuição dos efluentes domésticos do Canal do Una despejados na baía. No porto de Miramar foi obtida uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,188. Esse valor mais baixo que o valor natural está relacionado às atividades do terminal Petrolífero de Miramar, uma vez que os produtos originados do petróleo tem potencial disseminação de Pb para o meio ambiente.

Araújo (2009) obteve a razão isotópica de Pb de 1,177 a 1,20 em sedimentos de fundo do igarapé Ananim (no distrito de Icoaraci) e Ariri (município de Ananindeua), tributários do rio Maracaçüera, essas razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ tendem a homogeneizar em direção a desembocadura dos tributários mantendo um padrão normal das concentrações e composições isotópicas de Pb.

Os dados indicaram que as fontes de Pb antropogênico estão ligadas às fontes de despejos de efluentes domésticos nos locais mais próximos das áreas mais urbanizadas e industrializadas, as quais se encontram mais a montante dos tributários. As assinaturas isotópicas de Pb indicam uma influência cada vez menor da ação antrópica, a medida que se aproxima da desembocadura da baía do Guajará, devido à atuação do sistema de maré e corrente da baía.

Nascimento (2007), posteriormente Santos *et al.*, (2012), estudou a composição isotópica de Pb em sedimentos de fundo do rio Guamá e baía do Guajará na região metropolitana de Belém e obteve valores para a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,193 e 1,20 na margem esquerda e entre 1,186 e 1,197 na margem direita do rio Guamá representando valores, respectivamente, de Pb geogênico não influenciado por componentes antropogênicos e de Pb afetado localmente por contribuição antropogênica. Na baía do Guajará, encontrou valores para a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ entre 1,172 e 1,188 indicando uma mistura de Pb geogênico e antropogênico.

Carvalho (2012), obteve ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo nas ilhas Paquetá Açú, Jararaca, Jararaquinha e das Onças na baía do Guajará em frente à cidade de Belém, composições isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ que variaram entre 1,186 a 1,199 representando variações em função das diversas fontes naturais e encontrando um valor médio da assinatura isotópica de 1,193 considerada como *background* da baía do Guajará.

No setor de Barcarena Oliveira *et al.*, (2016) detectaram diferenças de composição isotópica de Pb entre os sedimentos de fundo do rio Murucupi, Canal do Arrozal e rio Pará. Os sedimentos do rio Murucupi apresentaram assinaturas isotópicas de Pb indicando contribuições antropogênicas provenientes de efluentes domésticos dos centros urbanos e descartaram uma possível contribuição de lama vermelha da indústria de processamento de alumínio.

Tabela 3 - Dados isotópicos encontrados em sedimentos superficiais e testemunhos das diversas áreas estudadas na região metropolitana de Belém.

Localização	Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Referência
Rio Guamá			
Lago Água Preta (bairros Guanabara e Águas Lindas - BR-316)	Sedimento sup. e testemunho	1,657 - 1,178	Carvalho (2001)
Lago Água Preta (imediações da barragem e adutora)	Sedimento sup. e testemunho	1,194 - 1,192	Carvalho (2001)
Lago Água Preta (trecho entre as duas áreas anteriores)	Sedimento sup. e testemunho	1,186 - 1,188	Carvalho (2001)
Lago Água Preta	Testemunho	1,162 - 1,204	Carvalho (2001)
Rio Guamá	Sedimento em suspensão	1,192	Carvalho (2001)
No depósito de lixo Aurá e nas redondezas	Solo	1,145 e 1,174	Piratoba Morales (2002)
Rio Guamá próximo a COSANPA	Sedimento superficial	1,192	Piratoba Morales (2002)
Desembocadura do Igarapé Tucunduba	Sedimento superficial	1,193	Oliveira (2009)
Desembocadura do Igarapé Tucunduba	Oligoquetas	1,189 - 1,193	Oliveira (2009)
Margem esquerda do rio Guamá	Sedimento superficial	1,95 - 1,200	Santos <i>et al.</i> , (2012)
Margem direita do rio Guamá	Sedimento superficial	1,186 - 1,197	Santos <i>et al.</i> , (2012)
Baía do Guajará			
Belém	Aerossóis	1,15	Bollhöfer & Rosman (2000)
Desembocadura do Canal do Una	Sedimento superficial	1,167	Oliveira (2009)
Desembocadura do Canal do Una	Oligoquetas	1,183 - 1,184	Oliveira (2009)
Próximo ao Porto Miramar	Sedimento superficial	1,188	Oliveira (2009)
Próximo ao Porto Miramar	Poliquetas	1,185 - 1,189	Oliveira (2009)
Rio Ariri e Igarapé Ananim	Testemunho de sedimento	1,177 - 1,200	Araújo (2009)
Margem esquerda	Sedimento sup. e testemunho	1,172 - 1,188	Santos <i>et al.</i> , (2012)
Margem das Ilhas	Testemunho de sedimento	1,186 - 1,99	Carvalho (2012)
Rio Murucupi	Sedimento superficial	1,181 - 1,203	Oliveira <i>et al.</i> , (2016)
Canal do Arrozal	Sedimento superficial	1,191 - 1,195	Oliveira <i>et al.</i> , (2016)
Rio Pará	Sedimento superficial	1,203 - 1,204	Oliveira <i>et al.</i> , (2016)

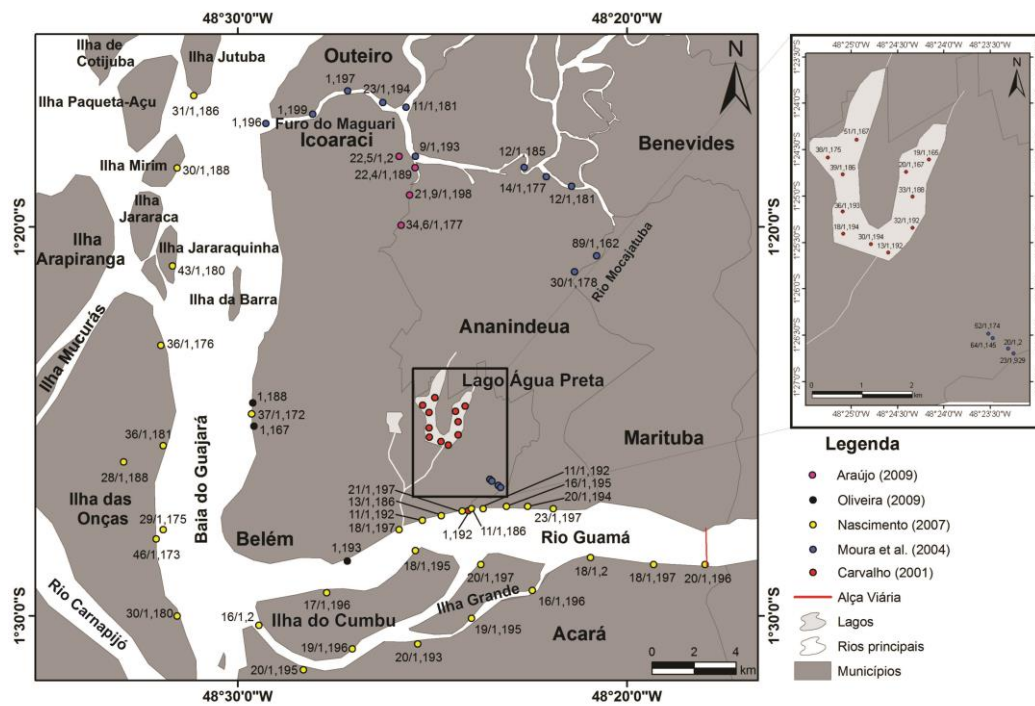


Figura 7 - Mapa de localização dos diversos estudos isotópicos realizados na região metropolitana de Belém.

Fonte: Modificado de Pinheiro (1987).

CAPÍTULO 2

2. GEOQUÍMICA DOS METAIS PESADOS (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn)

Segundo Tuna *et al.*, (2006), metais pesados são contaminantes ambientais estáveis uma vez que não podem ser degradados. É o grupo de elementos que ocorrem em sistemas naturais normalmente em pequenas concentrações e apresentam densidade igual ou acima 5 g cm^{-3} (Egreja Filho, 1993). Os metais pesados estão presentes entre os principais poluentes originários das atividades antrópicas, podendo ser encontrados sob diferentes formas químicas nos principais compartimentos do meio ambiente, como atmosfera, água, solos, sedimentos e organismos vivos (Mortatti, 2010). Nos ecossistemas aquáticos, os metais e outros compostos tendem a acumular-se nos sedimentos (Shrivastava *et al.*, 2003) e, dependendo das condições ambientais, podem ser liberados na coluna d'água tornando-se biodisponíveis. Nestas condições podem afetar a biota, sendo incorporados e acumulados na cadeia alimentar e conseqüentemente causando danos à saúde humana (Khan *et al.*, 2005).

A análise do sedimento é uma fonte de informações fundamentais sobre a poluição no meio aquático (Brekhovskikh *et al.*, 2002). Pela análise do sedimento é possível verificar o histórico da acumulação de metais que ocorreu ao longo do tempo em decorrência do crescimento populacional e industrial (Lokeshwari & Chandrappa, 2007). Por este motivo os sedimentos funcionam, como um arquivo de informações de mudanças ambientais ao longo do tempo. Em geral, estas mudanças são influenciadas por atividades como desenvolvimento urbano e industrial, desflorestamento e mineração (Xue *et al.*, 2007).

Os metais de interesse escolhidos para este estudo foram Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, uma vez que estes elementos traços no meio ambiente são os principais subprodutos de atividades antropogênicas (Samanidou & Fytianos, 1990) e suas características são descritas abaixo:

2.1. Cobre (Cu)

O estado de oxidação mais importante no meio aquático é o bivalente. Todo cobre monovalente presente no meio ambiente, quando não se encontra complexado, é rapidamente oxidado por qualquer agente oxidante do entorno. O íon cúprico liga-se a ligantes inorgânicos como H_2O , OH^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} e compostos orgânicos como grupo fenólicos e carboxílicos. Esta forma divalente pode ainda adsorver-se rapidamente a vários óxidos metálicos hidratados como os de ferro, alumínio e manganês (Barceloux, 1999). O cobre é distribuído na natureza como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos.

Na crosta terrestre ocorre em uma concentração média em torno de 50 mg kg^{-1} e uma concentração em torno de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$ nas águas oceânicas.

Ocorre em muitos minerais na forma de óxidos ou sulfetos. A malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})$), calcopirita (CuFeS_2) e a calcocita (Cu_2S) são os principais minerais deste elemento. As principais fontes naturais deste elemento são as poeiras e atividades vulcânicas (WHO, 1998). As fontes antropogênicas incluem os produtos de atividades de mineração e fundição, as quais são as fontes mais importantes de emissão do cobre, a queima de carvão como fonte de energia e os incineradores de resíduos municipais (WHO, 1998).

O cobre é essencial aos organismos vivos em pequenas quantidades. A população em geral pode ser exposta pela inalação, ingestão de alimentos e água, sendo que a principal via de exposição é a oral. A ingestão de sais de cobre pode causar vômito, anemia, dano renal.

2.2. Cromo (Cr)

O estado de oxidação do cromo pode variar de Cr^+ a Cr^{6+} , sendo que o Cr^{2+} é facilmente oxidado para Cr^{3+} pelo contato com o ar e a forma trivalente é mais comum na natureza. Na crosta terrestre possui uma concentração média de 90 mg kg^{-1} . Este elemento é encontrado em rochas, solos e plantas e sua fonte natural principal é a partir do minério cromita (FeCr_2O_4), contendo 40 a 50% de cromo. (HSDB, 2000).

As fontes antropogênicas são as emissões decorrentes da fabricação de cimento, soldagem de ligas metálicas, fundições, curtumes, cinzas de carvão, fertilizantes (ATSDR, 2000). Nestes processos ou fontes de contaminação, este elemento aparece nas formas Cr^0 , Cr^{3+} e Cr^{6+} .

A maioria do cromo em água superficial pode estar na forma de material particulado e posteriormente depositado no sedimento. Este elemento é emitido no ar não somente por processos industriais, mas também por processos de combustão oxidando-se para a forma hexavalente e ao depositar-se no solo pode entrar em contato com a matéria orgânica reduzindo-se para a Cr^{3+} (HSDB, 2000). O cromo trivalente pode ser adsorvido pelas argilas e materiais orgânicos. Os compostos de Cr^{6+} podem provocar efeitos nocivos na pele, no sistema respiratório e em menor extensão nos rins (Silva & Pedrozo, 2001).

2.3. Níquel (Ni)

O níquel possui diferentes estados de oxidação, sendo que o mais freqüente é o Ni^{2+} . O níquel bivalente tem a capacidade de formar vários complexos. Na crosta terrestre este elemento ocorre em uma concentração média em torno de 56 mg kg^{-1} (Cetesb, 2012).

As fontes mais importantes de níquel são os minerais de sulfeto de níquel.

O processamento de minérios, assim como a produção e o uso do níquel tem causado contaminação ambiental (McGrath & Smith, 1990). O níquel é emitido no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas e circula por todos os compartimentos ambientais por meio de processos físico-químicos e, além de ser biologicamente transportado por organismos vivos. O transporte e a distribuição do níquel particulado entre os diferentes compartimentos são fortemente influenciados pelas condições meteorológicas. Este metal pode ser depositado nos sedimentos por processo de precipitação, complexação, adsorção em argila e agregado à biota (Cetesb, 2012).

A exposição da população ao níquel pode ocorrer por inalação, ingestão de água e alimentos, causando bronquite crônica e câncer no pulmão (Cetesb, 2012).

2.4. Chumbo (Pb)

O chumbo apresenta dois estados de oxidação, Pb^{2+} e Pb^{4+} , dos quais o bivalente ocorre mais freqüentemente. Este elemento ocorre na crosta terrestre, com uma concentração média entre 10 e 20 mg kg^{-1} . Está associado em uma variedade de minérios, sendo a galena (PbS) a mais importante fonte deste elemento e principal fonte comercial (ATSDR, 1995). Suas maiores fontes naturais são as emissões vulcânicas e intemperismo geoquímico (WHO, 1995).

O chumbo oriundo de fontes naturais e antropogênicas é introduzido nos lagos, rios e oceanos na forma particulada por deposição seca ou úmida quando proveniente da atmosfera, ou por escoamento superficial do solo. Quando alcança a superfície das águas, é rapidamente adsorvido aos sólidos suspensos e nos sedimentos. Em sistemas aquáticos, uma pequena fração do chumbo está dissolvida na água, pois a maior parte do metal encontra-se fortemente ligada ao sedimento (WHO, 1989). Embora tanto os processos naturais e antropogênicos sejam responsáveis pela liberação do chumbo no ambiente, a contaminação antropogênica é predominante (ATSDR, 1993), como, por exemplo, as atividades de mineração, fundição de chumbo (oriundo da recuperação de sucatas ou de baterias) e metalurgia.

O chumbo tetraetila e tetrametila são compostos ligados ao carbono sintetizados industrialmente e foram amplamente utilizados em combustíveis, sendo uma fonte de contaminação ambiental de primeira importância. Com o passar dos anos, estes compostos foram eliminados na gasolina por diversos países, entre eles, o Brasil que deixou de utilizá-los a partir de 1992.

O chumbo pode entrar no corpo humano por inalação ou ingestão de uma variedade de fontes, como água contaminada, alimentos e solos, afetando o sistema nervoso e os rins (Cetesb, 2012).

2.5. Zinco (Zn)

Este elemento apresenta estado de oxidação Zn^{2+} e é encontrado na natureza principalmente na forma de sulfeto associado a Ag, Cu, Fe e Pb. O Zinco ocorre na crosta terrestre, com uma concentração média de 52 mg kg^{-1} (WHO, 1995). Os principais minerais deste elemento são a esfarelita (ZnS), wurtzita (Zn,FeS) e zincita (ZnO). É continuamente mobilizado e transportado no meio ambiente, como resultado dos processos naturais de erosão, erupções vulcânicas e atividade biológica. As fontes antropogênicas do zinco vêm da mineração, corrosão de estruturas galvanizadas, combustível, remoção e incineração de lixo.

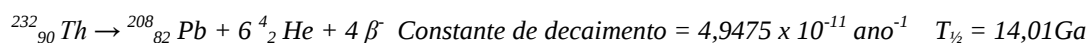
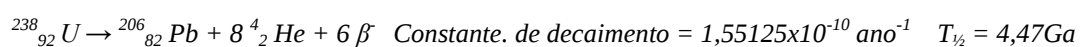
O zinco é um elemento necessário para o organismo em pequenas quantidades, sendo que a deficiência neste elemento pode causar a falta de apetite, diminuição do paladar, doenças imunológicas, cicatrização lenta e etc (Cetesb, 2012). Por outro lado, a inalação de grandes quantidades de zinco, na forma de poeiras ou fumos, pode causar uma enfermidade de curta duração que geralmente é reversível uma vez cessada a exposição.

3. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Pb EM SEDIMENTOS APLICADA EM ESTUDOS AMBIENTAIS

3.1. CONCEITOS GERAIS

O chumbo (Pb) possui quatro isótopos estáveis, com as seguintes abundâncias médias: ^{204}Pb (1,38 %), ^{206}Pb (25,28%), ^{207}Pb (21,13%) e ^{208}Pb (52,23%), dos quais o ^{204}Pb é o único que não é radiogênico. A abundância dos isótopos ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , variam de acordo com o decaimento radioativo dos nuclídeos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente (Faure & Mensing, 2005).

As séries de decaimento do U e Th são:



Desde a formação da terra, a quantidade de Pb global tem aumentado ao longo do tempo em função do decaimento radioativo de U e Th, modificando a sua composição isotópica. O chumbo está amplamente distribuído na Terra e ocorre não somente como filho radiogênico do U e Th dentro de minerais ricos nesses elementos, mas também forma seus próprios minerais, do qual U e Th estão excluídos. Para diferentes ambientes, obtém-se diferentes razões U/Pb e Th/Pb que condicionam a evolução isotópica de chumbo ao longo do tempo. As razões U/Pb e Th/Pb mudam com a geração de magmas e sua cristalização, com os processos hidrotermais e metamórficos, em ambientes profundos e com o intemperismo e outros processos de baixa temperatura na superfície da Terra (Faure & Mensing, 2005).

O ^{204}Pb é radioativo, entretanto devido a sua meia-vida ser extremamente elevada, ele pode ser considerado estável na escala dos tempos geológicos, sendo então utilizado como isótopo de referência, já que sua abundância permaneceu inalterada desde a formação da Terra. A composição isotópica de Pb é geralmente expressa na forma de razões isotópicas: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, as quais podem ser combinadas de diferentes formas, de acordo com o tipo de estudo. Em geoquímica ambiental, prefere-se usar a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ por ser a razão mais sensível a variações ambientais e por ser determinada com maior precisão em relação às razões isotópicas envolvendo o ^{204}Pb (Komarék, 2008).

O Pb “comum” é qualquer Pb de uma fase mineral com baixo valor da razão U/Pb e Th/Pb, de tal forma que nenhuma quantidade significativa de Pb radiogênico tenha sido gerado *in situ* desde sua formação.

Os principais minerais desse tipo são a galena e outros sulfetos como a pirita, silicatos como os feldspatos. Por outro lado, o “Pb radiogênico” é encontrado principalmente em minerais acessórios que possuem alta razão U/Pb e Th/Pb e são antigos o suficiente para que uma quantidade significativa de Pb radiogênico (Pb*) produzido pelo decaimento de U e Th possa ser medida. Os minerais que contêm Pb radiogênico incluem zircão, apatita, epidoto, monazita, titanita e os minerais uraníferos (uraninita) entre outros.

3.2. ISÓTOPOS DE Pb NO MEIO AMBIENTE

Os isótopos de Pb são freqüentemente utilizados para traçar e quantificar contribuições de Pb de diferentes fontes ambientais, antropogênicas e naturais (Faure & Mensing, 2005). O Pb antropogênico é extraído dos depósitos de Pb e gerado nas indústrias para a fabricação de diversos produtos tais como baterias, pilhas, tintas etc., enquanto que o Pb geogênico (natural) vem dos diversos tipos de rochas as quais são intemperizadas resultando em sedimentos que apresentam uma média dessas rochas.

Em 1970, Chow envolvido nas pesquisas sobre as variações das composições isotópicas de Pb na gasolina em escala mundial, encontrou uma forte correlação entre a composição isotópica de Pb na gasolina com os poluentes locais, mostrando que os aditivos da gasolina era a principal fonte de poluente no meio ambiente (Dickin, 2005).

Nos anos 60 nos Estados Unidos, os carros americanos estavam sendo convertidos ao uso da gasolina sem chumbo com o intuito de evitar danos aos conversores catalíticos dos carros, com isso o uso de compostos de Pb na gasolina entre 1970 e 1990 reduziu para 5% (Dickin, 2005).

Komarék (2008) apresentou uma revisão da utilização da composição isotópica de Pb como traçador de poluição ambiental em vários tipos de materiais naturais ou não tais como turfeiras e sedimentos ou gasolina e aerossóis entre outros. Como exemplo, estudos isotópicos em amostras de turfeiras mostraram que a combustão do carvão foi a fonte antropogênica predominante antes da introdução do chumbo na gasolina. Sendo a gasolina uma das principais fontes de poluição de Pb entre os anos 1940 e 1980.

Nas atividades metalúrgicas, a composição isotópica de Pb emitida para a atmosfera durante os processos metalúrgicos reflete exatamente a composição isotópica do material processado, influenciando na composição isotópica dos aerossóis e sedimentos.

Bird (2011) apresentou uma síntese sobre a aplicação dos isótopos de Pb em sedimentos fluviais para distinguir uma origem antrópica e geogênica em escala temporal e espacial. Discutiu os diversos componentes que podem influenciar as composições isotópicas em sedimentos de fundo (características físico-químicos dos sedimentos e natureza geológica e idade das rochas fontes na bacia de drenagem e presença de depósitos minerais de Pb). Discutiu também as diversas equações que permitem quantificar a percentagem de Pb antropogênico no sedimento ou identificar a composição isotópica de Pb do contaminante.

No Brasil várias pesquisas foram realizadas tais como:

Moura *et al.*, (2004) investigaram os impactos antrópicos em solos e sedimentos de fundo da região metropolitana de Belém, utilizando a composição isotópica de Pb. Encontrando valores relacionados a diferentes fontes, sendo uma fonte resultante da contribuição da erosão das rochas e a outra fonte de contribuição da ocupação urbana ou atividades industriais.

Ao analisarem as composições isotópicas de Pb nos sedimentos de fundo da baía de Guanabara, na ilha Paquetá e dos rios Suruí e Iriri, na cidade do Rio de Janeiro. Geraldles *et al.*, (2006) encontraram na ilha Paquetá assinaturas isotópicas semelhantes aos da baía. Enquanto que nos rios Suruí e Iriri que deságuam na baía, apresentaram composições isotópicas diferentes com contribuições antrópicas.

Cunha *et al.*, (2009), investigaram a composição isotópica do Pb na baía de Sepetiba próximo a cidade do Rio de Janeiro. Onde encontraram diferentes fontes, a primeira resultante da fundição de Zn-Pb que é transportado pela água para a baía e a segunda como fonte de resíduos industriais.

Moraes *et al.*, (2004) fizeram um estudo da composição isotópica de Pb nos sedimentos de fundo no rio Ribeira de Iguape no sudeste do Brasil, mostrando que os sedimentos recebiam influência direta dos depósitos de minérios de Pb localizada nas cabeceiras deste rio e que essa influência se estende até o estuário.

Mirlean *et al.*, (2005) realizaram uma investigação das composições isotópicas na cidade de Rio Grande, no Sul do Brasil, em diferentes tipos de amostras (aerossóis, solos, cinzas e escória de fogão, lascas de tintas) e locais (vila de pescadores, centro histórico da cidade, em uma área suburbana, área industrial e em uma reserva natural afastada a 80 km da cidade) para verificar as fontes de contaminação por Pb.

Observaram que as principais fontes de contaminação por Pb em aerossóis foram as tintas utilizadas nos prédios antigos, o material utilizado na construção de telhados e o processo de fabricação do peso de Pb por pescadores.

Gioia *et al.*, (2006), investigaram as composições isotópicas de Pb em sedimentos do lago Paranoá na cidade de Brasília. Encontraram contribuição de fontes antropogênicas, pelo combustível de barcos no lago e fontes geogênicas provenientes de rochas do grupo Paranoá. Investigaram também a deposição dos sedimentos desde a formação do lago Paranoá mostrando um aumento da contribuição antropogênica a partir de 1970 e, a partir 1995 uma evolução a composição isotópica mais próxima da geogênica, relacionada a uma melhora da qualidade da água com a entrada do funcionamento de estações de tratamento de águas usadas.

Oskierski *et al.*, (2009), avaliaram a composição isotópica de Pb nos sedimentos de Natal, região nordeste do Brasil, encontrando contribuições geogênicas das rochas proterozoicas (como as rochas paleoproterozoicas que ocorrem na bacia hidrográfica do rio Jundiá e rochas neoproterozoicas que predominam próximo ao rio) e contribuições antropogênicas ligadas a combustão de carvão.

Na baía de Sepetiba, no estado do rio de Janeiro, Cunha *et al.*, (2009) mostraram que as anomalias isotópicas de Pb retrataram uma mistura entre fontes industriais com baixa razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e a água do mar com razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em torno de 1,33 - 1,34.

Oliveira *et al.*, (2012) determinaram assinaturas isotópicas na porção superficial de sedimentos de fundo da lagoa Vermelha no Vale do Ribeira, demonstraram que, apesar de ser localizada em uma área afastada da centros urbanos ou industrias, ocorre uma contribuição antropogênica resultante da precipitação atmosférica.

Geraldes *et al.*, (2015) investigaram os sedimentos de fundo da baía de Paraty no Rio de Janeiro e conseguiram distinguir assinaturas isotópicas antropogênicas de esgotos domésticos, industriais e estaleiros e assinaturas geogênicas das águas oceânicas.

4. GEOCRONOLOGIA PELO MÉTODO ^{210}Pb

4.1. PRINCÍPIOS DO MÉTODO DE DATAÇÃO POR ^{210}Pb

O ^{210}Pb cuja meia vida é 22,26 anos ocorre naturalmente como um dos radioisótopos da série natural de decaimento ^{238}U , assim como o ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1602$ anos) e ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3,82$ dias).

O ^{222}Rn um gás inerte, produzido a partir do decaimento do ^{226}Ra , este isótopo escapa da superfície da terra para a atmosfera onde decai para formar uma seqüência de vários núclídeos de meia-vida curta até a formação do ^{210}Pb , de meia-vida relativamente longa (22,26 anos), que denominar-se-á, ^{210}Pb atmosférico ou em excesso, ou $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$. O $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ é removido da atmosfera pela chuva ou transportado pelo vento. O arraste do $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ com a chuva ou aerossol atmosférico é considerado constante, por unidade de área, dependendo de uma série de fatores locais, geográficos e meteorológicos relacionados com as características do solo, ventilação e índice pluviométrico (Dickin, 2005).

Uma parte deste $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ é adsorvida nos sedimentos de lagos, oceanos e depositados na superfície dos mesmos ou arrastados juntamente com o solo pelo escoamento superficial. A fração do ^{210}Pb , que se manteve em equilíbrio radiológico, denominada por alguns autores como “suportada radiologicamente”, é aquela que se manteve no solo, em equilíbrio com o ^{226}Ra , que será denominado como $^{210}\text{Pb}_{\text{eq}}$. O ^{210}Pb total presente no sedimento, é a soma das frações de ^{210}Pb atmosférico e do ^{210}Pb em equilíbrio radiológico com o ^{226}Ra (Dickin, 2005, Faure & Mensing, 2005).

A constante de decaimento radioativo é dada pela equação (1):

$$\lambda_{^{210}\text{Pb}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{22,26} = 0,03114 \text{ (ano}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

Onde: $t_{1/2}$ (^{210}Pb) = meia vida do decaimento radioativo do ^{210}Pb .

$\lambda_{^{210}\text{Pb}}$ = constante de decaimento radioativo do ^{210}Pb .

E a equação (2) do decaimento radioativo é dada por:

$$t = (\ln A_0 - \ln A) / \lambda_{^{210}\text{Pb}} \quad (2)$$

Onde: A_0 = atividade inicial do ^{210}Pb atmosférico.

A = atividade do ^{210}Pb atmosférico após t anos.

$\lambda_{^{210}\text{Pb}}$ = constante de decaimento radioativo do ^{210}Pb

Logo o $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$ originado, em quase a sua totalidade pelo desequilíbrio entre ^{210}Pb e ^{226}Ra , devido ao escape do ^{222}Rn (gasoso) da série natural do ^{238}U , é a principal ferramenta utilizada para a datação de sedimentos de lagos (Fernandéz *et al.*, 2005), estuários e ambientes costeiros (Allinson *et al.*, 2000, Nery & Bonotto, 2011, Santos *et al.*, 2012).

Allison *et al.*, (2000) determinaram uma taxa de sedimentação de 6 cm.ano^{-1} e 5,8 cm.ano^{-1} em dois testemunhos de sedimentos de fundo ao longo da costa do Amapá utilizando a geocronologia de ^{210}Pb , confirmando o grande acúmulo de sedimentos do cone amazônico ao longo da costa do Amapá.

Nery & Bonotto (2011), realizaram um estudo utilizando ^{210}Pb para determinar a taxa de sedimentação em dois perfis de sedimentos de fundo no delta do rio Amazonas nas proximidades da cidade de Macapá e na costa norte do delta em direção ao oceano, encontrando valores bem distintos de 0,42 e 1,76 cm.ano^{-1} .

Lima *et al.*, (2011), encontraram taxas de sedimentação de 3,7 mm.ano^{-1} que refere-se às condições naturais de sedimentação que ocorrera até meados da década de 1960 e 6,0 mm.ano^{-1} seja devido à influência antropogênica na bacia hidrográfica no estuário Jacuípe (litoral norte do estado da Bahia).

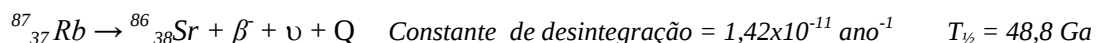
No sistema hidrográfico de Belém, Santos *et al.*, (2012) encontraram uma taxa de deposição de 0,7 cm.ano^{-1} para os sedimentos de fundo da baía do Guajará e de 0,56 e 0,59 cm.ano^{-1} para os sedimentos do rio Guamá.

5 . GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Sr-Nd-Pb E A PROVENIÊNCIA DE SEDIMENTOS

5.1. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Sr

O estrôncio (Sr) é um elemento que faz parte do grupo IIA dos metais alcalinos terrosos, cujo raio iônico (1,13Å) é ligeiramente maior que o do Ca (0,99 Å), o qual ele substitui em muitos minerais como apatita, plagioclásio e carbonato de cálcio, especialmente aragonita. A habilidade do Sr^{2+} em substituir o Ca^{2+} , é restrita ao íon Sr^{2+} preferir sítios de coordenação hexa e octaédrica. Além disso, o íon Sr^{2+} pode substituir o K^{+} e essa substituição precisa ser acompanhada pela substituição de Si^{4+} por Al^{3+} , para preservar a sua neutralidade elétrica. Este elemento possui quatro ocorrências isotópicas naturais que são ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr e ^{88}Sr , os quais todos são estáveis e suas abundâncias isotópicas médias são de 82,53; 7,04; 9,87 e 0,56% respectivamente. O nuclídeo ^{87}Sr possui um componente proveniente do decaimento do ^{87}Rb pela emissão de uma partícula β^{-} , o que faz com que sua abundância relativa varie em função da idade e da concentração em Rb das rochas e minerais (Faure & Mensing, 2005).

O mecanismo de decaimento do Rb para o Sr é:



Onde ν é um antineutrino e Q é a energia de decaimento.

Durante a atuação dos processos intempéricos em rochas ígneas, os minerais que contém Ca e Sr são menos resistentes e estes dois elementos são lixiviados nos estágios iniciais do intemperismo. O Sr removido das rochas é transportado pelos rios e concentra-se nos oceanos, onde é um elemento abundante. A concentração do Sr e as razões isotópicas ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ nos sedimentos são o resultado da mistura do Sr herdado da rocha fonte (contido nos minerais detríticos) e do Sr adsorvido no meio ambiente (águas da bacia/ou intersticiais presentes nos poros) (Borba *et al.*, 2003; Misuzaki *et al.*, 1998; Banner, 2004). Sendo assim, com a adsorção do Sr no meio ambiente, tende a haver o aumento do teor de Sr no sedimento e uma diminuição das razões isotópicas ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$, que tendem a se aproximar do valor da água do mar de 0,70916 para os oceanos atuais.

No ambiente sedimentar caracterizado por temperaturas baixas, o íon Rb é mais facilmente adsorvido pelos argilominerais, enquanto o Sr tende a ser liberado da estrutura cristalina dos minerais para os fluidos intersticiais. Supõe-se que essa característica favoreça o processo de homogeneização isotópica do Sr no momento da deposição dos sedimentos numa determinada bacia (Silva *et al.*, 2006).

O Sr associa-se ao Ca na geoquímica aquosa de baixa temperatura e na estrutura dos minerais. Carbonatos, silicatos e evaporitos submetidos aos agentes intempéricos irão produzir novas fases minerais, fases residuais e íons dissolvidos, e deverão introduzir Sr na solução (Banner, 2004).

5.2. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Nd

O Samário (Sm) e o Neodímio (Nd) pertencem ao grupo dos lantanídeos chamados também de elementos terras raras (ETR) de características químicas muito similares. Os lantanídeos são divididos em terras raras leves (que vão do La ao Tb) e terras raras pesados (que vai do Dy ao Lu), sendo que o Sm e Nd pertencem ao primeiro grupo. Ocorrem em vários silicatos formadores de rochas, fosfatos e minerais carbonáticos, porém são elementos traços (Faure, 1986). O Sm e o Nd possuem sete isótopos (144,147,148,149,150,152 e 154) e (142,143,144,145,146,148 e 150).

A desintegração radioativa ocorre através do isótopo ^{147}Sm , o qual decai por emissão de uma partícula alfa para o isótopo ^{143}Nd com uma constante de decaimento (λ) de $6,54 \times 10^{-12} \text{ .ano}^{-1}$ correspondendo a uma meia vida de 106 Ga.

O mecanismo de decaimento do ^{147}Sm para o ^{143}Nd é:



Os ETRs formam íons com uma carga +3 e o raio iônico diminui levemente com o aumento do número atômico, variando de 1,15Å para o Lantânio (57) a 0,93Å para o Lutécio (71). Por apresentarem forte densidade de carga e um elevado número atômico, não difundem com facilidade no estado sólido, resultando em pouca mobilidade na rocha. Os ETRs, sobretudo os ETRs leves, ocorrem em concentração elevada em alguns minerais economicamente interessantes, tais como bastnaesita (CeFCO_3), monazita (CePO_4) e cerita ($(\text{Ca, Mg})_2(\text{Ce})_8(\text{SiO}_4)_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Faure & Mensing, 2005).

Podem também ocorrer em quantidade relativamente elevada como elementos traços em minerais acessórios tais como a apatita, zircão, alanita e também em alguns dos minerais principais das rochas silicatadas como, por exemplo, anfibólio, clinopiroxênio, plagioclásio, K-feldspato ou biotita.

A similaridade química relativa dos elementos Sm e Nd resultam em um fracionamento bastante limitado na natureza, e conseqüentemente as variações isotópicas do Nd produzidas por processos geológicos são bastantes reduzidas em relação, por exemplo ao Sr (Faure & Mensing, 2005).

As determinações das idades pelo método Sm-Nd são usualmente realizadas pelas análises de rocha total através da idade modelo em rocha total.

No caso dos isótopos de Nd, há dois modelos de reservatório sendo o “reservatório condritico uniforme” (CHUR) e o “manto empobrecido” (DM) (Rollinson, 1993, DePaolo, 1981, 1988). O modelo CHUR (Chondritic Uniform Reservoir) assume que o Nd mantélico foi envolvido em um reservatório uniforme cuja razão Sm/Nd é igual a dos meteoritos condriticos. O valor atual da razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ do CHUR é de 0,512638, enquanto que a razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ deste reservatório é de 0,1967 (Faure, 1986, Rollinson, 1993).

Outro modelo de evolução Sm-Nd do manto proposto, foi o modelo DM (Manto Empobrecido) que considera que o manto superior, que dá origem aos basaltos MORB, foi progressivamente empobrecido em Nd ao longo dos tempos geológicos, evoluindo assim com uma razão Sm/Nd maior que o reservatório mantélico tipo CHUR. O empobrecimento em Nd seria uma consequência da extração do material crustal para formar os continentes.

Essa última proposta admite uma modelagem em que o manto sofreria episódios de fracionamento envolvendo a extração de magmas basálticos, permanecendo um manto residual enriquecido em Sm relativamente ao Nd, portanto com a razão Sm/Nd maior e empobrecido geoquimicamente em elementos litófilos de íons grandes (DePaolo, 1981).

As razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ das amostras podem ser expressas em termos do parâmetro ε para comparar com o valor do CHUR, segundo a seguinte expressão:

$$\varepsilon_{\text{Nd}} = \{[(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{amostra}} / (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}] - 1\} \times 10^4$$

Portanto um valor de ε_{Nd} positivo indica que as rochas foram derivadas do manto superior com razão Sm/Nd maior que o reservatório condritico, enquanto que um valor negativo de ε_{Nd} indica que as rochas foram derivadas de uma fonte com uma razão menor que a do reservatório condritico, ou seja que todas as rochas são derivadas da crosta continental, ou assimilaram rochas crustais mais antigas.

Segundo McLennan *et al.*, (1990), o caráter imóvel dos elementos terras raras também favorece a aplicação deste sistema aos processos sedimentares, principalmente no que diz respeito à proveniência das rochas siliciclásticas. Os processos de erosão, transporte e deposição praticamente não afetam o sistema Sm-Nd, e as razões medidas e parâmetros calculados em rochas sedimentares refletem com fidelidade as características das rochas fonte dos detritos. Assim, as razões isotópicas $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, idades modelo (T_{DM}) e ε_{Nd} têm sido utilizados como traçadores de proveniência em sedimentos recentes, turbiditos, siltitos e arenitos.

A determinação da proveniência dos sedimentos na sistemática Sm-Nd pode ser estabelecida comparando-se as assinaturas isotópicas dos sedimentos atuais com as das possíveis rochas das áreas fonte (Nelson & DePaolo, 1988). Isso é possível devido às características dos isótopos Sm e Nd, tais como:

- a) A longa meia vida do ^{147}Sm permite que a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ permaneça constante durante o período de atuação dos processos geológicos;
- b) As razões isotópicas Sm/Nd não apresentaram significativo fracionamento durante os processos supérgenos (Dickin, 1995), a baixa solubilidade do Sm e do Nd.

Estes elementos são essencialmente transportados pelo material particulado, onde a concentração na fase dissolvida é controlada pelo pH das águas (Tricca *et al.*, 1999). As águas dos rios contém em média 8 ppb de Sm e 40 ppb de Nd e as águas do mar 0,8 e 4 ppb respectivamente.

Em contrapartida, o valor médio de concentração na crosta continental é de 6 ppm para o Sm e de 30 ppm para o Nd (Mearns, 1992; Dickin, 1995) o qual é o mesmo para os sedimentos em suspensão.

As frações argila/silte e areia de um sedimento apresentam razões isotópicas similares (Dickin, 1995). Segundo Louvat & Allègre (1997) a variabilidade da composição dos ETRs nos particulados em suspensão e no material de fundo também é da mesma ordem de magnitude, com razão particulado/fundo (P/S) de ± 1 . Quando a concentração do Sm ou do Nd diverge muito deste valor é provável que houve entrada de material pobre em ETR, como o quartzo, ou de matéria orgânica, diluindo a sua concentração (Nègrel *et al.*, 1993).

5.3. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DO Pb

O chumbo, o U e o Th, são encontrados nas rochas como elementos traços e a composição isotópica de Pb em diferentes tipos de rochas reflete o ambiente em que o Pb residiu, de acordo com as razões U/Pb e Th/Pb. Os minerais de Pb constituem geralmente depósitos dos quais é extraído o Pb de uso industrial. Alguns minerais como a galena (PbS) e alguns outros sulfetos possuem maiores quantidades de Pb e não incorporam U e Th quando cristalizam. A composição isotópica de Pb desses minerais é então condicionada apenas pelo decaimento de U e Th nos reservatórios como a crosta continental ou o manto litosférico, até o momento da cristalização. Assim cada reservatório possui sua composição isotópica particular, após a formação desses minérios de Pb essa composição não mais modificará (Dickin, 2005).

As fontes principais do chumbo são o intemperismo das rochas e erosão dos solos, onde o seu transporte pode ser feito tanto na forma dissolvida quanto ligada ao material em suspensão (Faure & Mensing, 2005).

Patterson (1956) obteve a composição isotópica primordial de Pb em sulfetos de ferro (troilita) proveniente do Canyon Diablo, que continha concentrações elevadas de Pb comum, sendo praticamente isento de U e Th razão (U/Pb $\approx 0,025$). A composição isotópica de Pb na troilita permaneceu praticamente constante desde sua cristalização, sendo considerada a mais representativa dos primórdios da Terra, já que a Terra e os meteoritos teriam sido formados ao mesmo tempo a partir de uma nébula isotopicamente homogênea (Faure & Mensing, 2005). A idade de 4,55 Ga para a Terra foi confirmada posteriormente por Tatsumoto *et al.*, (1973).

Patterson utilizou uma amostra de sedimento pelágico recente como a melhor estimativa da atual composição média da Terra. Entretanto, trabalhos posteriores mostraram que os sedimentos oceânicos são apenas uma aproximação da complexa evolução terrestre dos isótopos de Pb (Dickin, 1995). Existem vários modelos que retratam a evolução do Pb na Terra, esses modelos foram aplicados para a datação de galenas, que tentam chegar ao modelo mais aproximado do comportamento real do Pb (modelo de Holmes & Houtermans (1946), modelo de Stacey & Kramers (1975) e o modelo de Doe & Zartman (1979) entre outros) (Tabela 4).

Mesmo havendo uma pequena variação da composição isotópica de Pb moderno para cada modelo, geralmente são utilizadas as propostas de Stacey & Kramers (1975), que leva em consideração o valor médio das composições isotópicas medidas em sedimentos pelágicos, basaltos toleíticos e rochas de arcos de ilha (Dickin, 1997), a qual representaria a composição isotópica média da crosta terrestre.

Tabela 4 - Composições isotópicas de Pb nos diversos reservatórios da Terra.

	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
^1Pb Primordial ($T=4,5\text{Ga}$)	9,31	10,29	29,48	0,904
^2Pb atual (crosta terrestre)	18,70	15,63	38,63	1,196
^3Pb atual (crosta superior)	19,44	15,7	39,19	1,238
^3Pb atual (manto superior)	18,01	15,47	37,71	1,164
^4Pb atual (manto inferior)	18,61 – 19,01	15,68 – 15,74	38,93 – 39,19	1,187 – 1,208

(1 Tatsumoto *et al.*, 1973, 2 Stacey & Kramers, 1975, 3 Doe & Zartman, 1979, 4 Hoernle *et al.*, 1991)

5.4. EXEMPLO NO BRASIL E NA REGIÃO AMAZÔNICA.

Abaixo são mostrados alguns estudos isotópicos de Sr, Nd e Pb realizadas em sedimentos marinhos e fluviais de diversas áreas do Brasil e na região Amazônia:

Mizusaki *et al.*, (1998) analisaram os sedimentos do delta do rio Paraíba do Sul, talude continental da bacia de Campos e baixada de Jacarepaguá localizado no Rio de Janeiro, delta do rio Açu localizado no Rio Grande do Norte e na plataforma continental adjacente à foz do rio Amazonas para verificar a uniformização isotópica do Sr nas rochas sedimentares. Observaram que os resultados obtidos em sedimentos recentes confirmam a influência da água do mar na tendência de uniformizar os valores das razões isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, principalmente na presença de argilominerais expansivos.

Roig *et al.*, (2005) avaliaram os sedimentos em suspensão do reservatório do Funil, cidade do Rio de Janeiro que drena a bacia do rio Paraíba do Sul, encontrando uma pequena variação nas assinaturas isotópicas de Sm-Nd indicando uma homogeneização. Entretanto, apesar dessa homogeneização, variações isotópicas de Nd e idades modelo ocorrem devido às diferenças nas idades e naturezas das fontes geológicas das diversas sub-bacias que alimentam o reservatório com assinaturas isotópicas das rochas fontes.

Mahiques *et al.*, (2008) estudaram os sedimentos do rio de La Plata na Argentina e da margem sul do Brasil, encontraram composições isotópicas de Nd e Pb com fontes dos Andes para o setor da Argentina e na margem sul do Brasil fontes de rochas antigas do Escudo Brasileiro.

McDaniel *et al.*, (1997) encontraram composições isotópicas de Nd e Pb nos sedimentos do rio Amazonas, indicando fonte andina.

Viers *et al.*, (2008) realizaram um estudo utilizando isótopos de Sr-Nd em material em suspensão nos rios Madeira e Solimões. Verificaram que o rio Solimões recebe uma forte contribuição dos sedimentos andinos, enquanto que o rio Madeira recebe uma contribuição de rochas basálticas do Equador. Encontraram valores de ϵ_{Nd} bastantes próximos aos encontrados por Allègre *et al.*, (1996) que investigaram as razões isotópicas de Sr, Nd e Pb (Tabela 4) nestes dois rios.

Queiroz *et al.*, (2009), investigaram as características e as composições isotópicas de Sr das águas dos rios Solimões e Purus e seus afluentes, no estado do Amazonas. Mostraram que esses rios e os respectivos afluentes estão submetidos a condições geológicas/ambientais distintas. A influência do aporte de sedimentos dos Andes é diluída ao longo da bacia do Solimões e reflete na formação das várzeas dos rios Solimões e Purus. Mostraram também que há uma contribuição das formações geológicas do escudo Brasileiro e das Guianas, porém em menor proporção.

Ao investigar as composições isotópicas de Pb nos sedimentos de fundo do rio Madeira e seus tributários no estado do Amazonas, Queiroz *et al.*, (2011) perceberam que as maiores variações isotópicas se encontraram nos sedimentos dos tributários e que os rios Aripuanã, Machado e Jamari apresentaram valores mais radiogênicos. Enquanto que no rio Madeira há homogeneidades nas razões isotópicas de Pb e semelhança com os demais tributários.

Horbe *et al.*, (2014) obtiveram assinatura isotópica de Nd, Pb e Sr em sedimentos de fundo do rio Solimões, indicando fonte félsica para uma fonte magmática mais básica.

Os sedimentos de fundo dos depósitos de várzea de Curuai foram investigados por Roddaz *et al.*, (2014) utilizando as composições isotópicas do Nd e Sr, mostrando que os sedimentos de granulação grosseira são derivadas do rio Solimões e granulação fina derivadas do rio Madeira.

Através da assinatura isotópica de Sr, o material em suspensão dos afluentes do rio Amazonas investigados por Santos *et al.*, (2014), mostraram fontes derivadas de rochas Pré Cambrianas e dos Andes.

Medeiros Filho *et al.*, (2016) encontraram em sedimentos de fundo, assinaturas isotópicas de Nd, Pb e Sr no rio Tapajós que indicam que há uma forte influência do rio Amazonas localizado na zona de confluência entre estes dois rios.

Tabela 5- Composições isotópicas de Sr, Nd e Pb obtidas em material em suspensão, sedimentos, águas (da região Amazônica) e rocha.

Rios	Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	ϵ_{Nd}	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Rio Negro ¹	Mat. em Suspensão	0,71698	0,511925	-13,6	18,96	15,707	38,82
Rio Madeira ¹	Mat. em Suspensão	0,73352	0,512027	-11,6	18,67	15,659	38,84
Rio Madeira ²	Mat. em Suspensão	0,728 - 0,740	0,512017 - 0,512082	-10,8 a -12,1	--	--	--
Rio Solimões ¹	Mat. Em Suspensão	0,71319	0,512185	-8,5	18,93	15,675	38,85
Rio Solimões ²	Mat. Em Suspensão	0,713 - 0,717	0,512132 - 0,512180	-8,9 a -9,9	--	--	--
Afluentes do rio Solimões ³	Água	0,709515	--	--	--	--	--
Afluentes do rio Purus ³	Água	0,711429	--	--	--	--	--
Rio Solimões ³	Água	0,710275	--	--	--	--	--
Rio Madeira ⁴	Sedimento de fundo	--	--	--	18,5	15,1	40,1
Tributários do rio Madeira ⁴	Sedimento de fundo	--	--	--	19,4	16,4	41,3
Rio Amazonas ⁵	Sedimento de fundo	0,7138 - 0,7253	0,512075 - 0,512154	-9,3 a -11,0	--	--	--
Afluentes do rio Amazonas ⁶	Mat. em suspensão	0,70907 - 0,72964	--	--	--	--	--
Rio Solimões ⁷	Sedimento de fundo	0,7217	0,5121	-10,93	19,1222	15,7047	39,1034
Rio Tapajós ⁸	Sedimento de fundo	0,7131-0,80237	0,5115 - 0,51206	-9,6 a -21,1	18,69-20,016	15,667-15,905	38,635 - 39,778
Crosta Continental ¹	Rocha	0,7123	0,5115	--	18,69	15,63	39,64

(1.Allègre *et al.*, 1996 ; 2.Viers *et al.*, 2008 ; 3. Queiroz *et al.*, 2009 ; 4. Queiroz *et al.*, 2011 ; 5. Roddaz *et al.*, 2014 ; 6. Santos *et al.*, 2014; 7.Horbe *et al.*, 2014; 8.Medeiros Filho *et al.*, 2016)

CAPÍTULO 3

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo é dedicado à descrição dos tipos de amostras escolhidas para a realização desse trabalho bem como a descrição dos procedimentos de coleta, processamentos e análises das amostras, de acordo com as metodologias empregadas.

Um levantamento bibliográfico foi realizado sobre os dados geoquímicos e isotópicos publicados no sistema hidrográfico de Belém, mais especificamente na baía do Guajará e no rio Guamá, mostrando o comportamento dos metais pesados nos sedimentos de fundo e as assinaturas isotópicas de Pb encontradas nos sedimentos (Corrêa & Pereira, 2002; Saraiva, 2007; Santos *et al.*, 2012). Os trabalhos publicados apresentaram uma metodologia bastante similar quanto a análise dos metais, sendo que na maioria dos trabalhos foram realizadas as análises químicas na fração granulométrica menor que 63µm, ou seja, na fração fina (silte + argila) utilizando os dois tipos de dissolução a total e parcial. Em alguns trabalhos essas análises foram realizadas em laboratório comercial por espectrometria ICP-MS e ICP-OES (como, por exemplo, Saraiva (2007) e Santos *et al.*, 2012), enquanto que outros autores realizaram as análises por espectrometria de absorção atômica (Pereira & Corrêa, 2002; Carvalho, 2001; Carvalho, 2002 e Delfino, 2006) e fluorescência de raios X (Holanda, 2010). Para a extração e purificação de Pb alguns autores utilizaram HNO₃ (Moura *et al.*, 2004; Oliveira, 2009; Santos *et al.*, 2010; Carvalho, 2010), HNO₃ + HCl (Santos *et al.*, 2010), analisando em espectrômetros de massa ICP-MS.

3.1. COLETA DAS AMOSTRAS

Foi realizada no mês de março de 2010, uma coleta de testemunhos de sedimento, no rio Carnapijó localizado por trás das ilhas das Onças, Arapiranga e Mucurás totalizando 7 testemunhos de sedimento e uma amostra de sedimento superficial, uma vez que neste ponto não foi possível obter um testemunho. Dois testemunhos de sedimento de fundo do rio Guamá foram utilizados para o estudo de proveniência.

Neste estudo foram integrados os resultados das análises de amostras de testemunhos de sedimentos de fundo estudados pela mestrande Jully H.S. Carvalho, durante a realização de seu mestrado “Distribuição e Registro Histórico de metais pesados e assinaturas Isotópicas de Pb em testemunhos de sedimentos de fundo da baía do Guajará, Belém-PA.”

As amostras são provenientes da margem oeste da baía do Guajará nas proximidades das ilhas Paqueta Açú, Jararaca, Jararaquinha e ilha das Onças, totalizando 9 testemunhos (Figura 8).

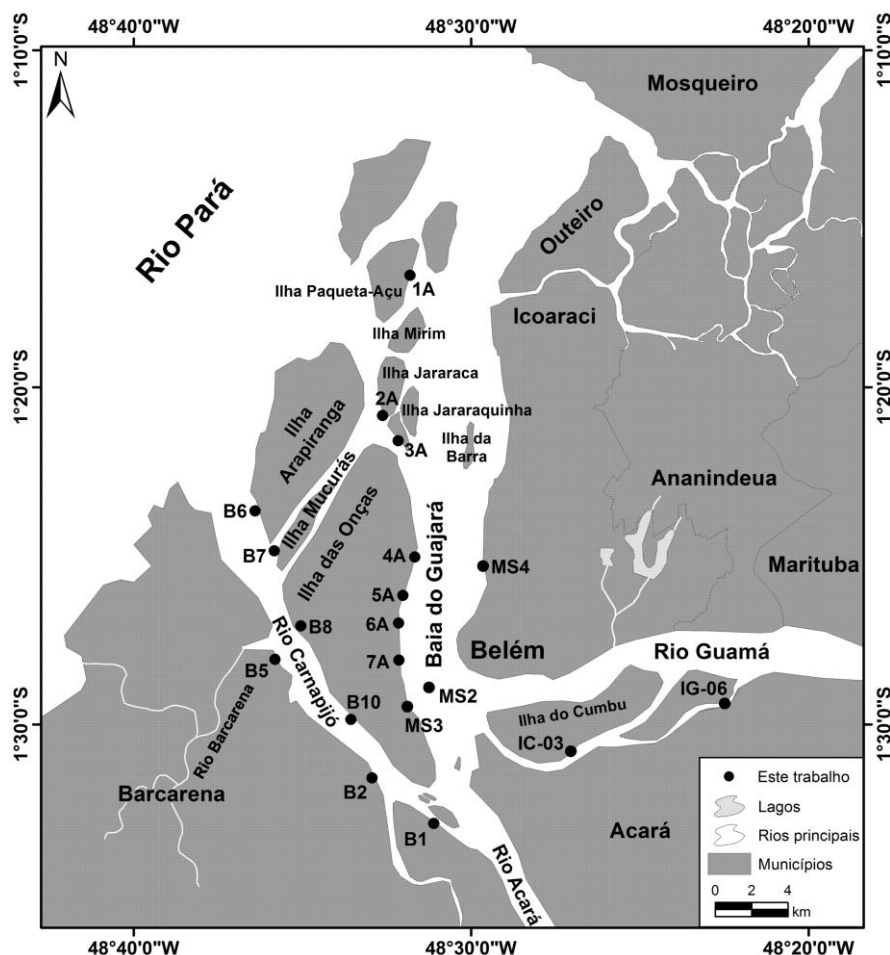


Figura 8 - Mapa simplificado das áreas de estudo, com a localização dos respectivos pontos amostrados.

Os testemunhos de sedimento foram coletados com testemunhador tipo *Russian Peat Borer* (Souza *et al.*, 2008) de aproximadamente 50 cm de profundidade, para a determinação dos teores de metais pesados e da assinatura isotópica de Pb, Sr e Nd (Figura 9). Em dois pontos da baía do Guajará e em um ponto no rio Carnapijó, os testemunhos foram duplicados, sendo um testemunho destinado à análise geocronológica por ^{210}Pb .

Em paralelo, apenas uma amostra superficial de sedimento de fundo foi coletada utilizando o coletor de aço (draga de Petersen), o qual permite coletar os 5 primeiros centímetros do sedimento.

O testemunho foi retirado do testemunhador e transferido para uma calha de PVC de 50 cm de comprimento e 50 mm de diâmetro.

A amostra coletada com a draga foi armazenada em saco *ziplock*. Posteriormente no laboratório, as amostras foram conservadas em freezer à temperatura de -4°C . Para a análise de ^{210}Pb foi realizado um fatiamento do testemunho de 3 em 3 cm *in situ* e as fatias foram transferidas para uma marmita de alumínio para posterior secagem e análise. Para as análises geoquímicas e isotópicas, os testemunhos foram fatiados de 10 em 10 cm para posterior secagem, produzindo em média 5 amostras por testemunho.



Figura 9 - Coleta de um testemunho de sedimento de fundo na confluência do rio Acará com o rio Carnapijó (amostra B1), utilizando testemunhador tipo *Russian Peat Borer*.



Figura 10 - Pontos de amostragens dos testemunhos de sedimentos do rio Carnapijó: (A) Testemunho B1- confluência com o Rio Acará, (B) Testemunho B2 - Margem esquerda do rio Carnapijó (C) Testemunho B6 - Margem direita do rio Carnapijó (Ilha Arapiranga), (D) Testemunho B7 - Margem direita do rio Carnapijó (Ilha Mucurás) (E, F) e Testemunhos B8 e B10 - Margem direita do rio Carnapijó (Ilha das Onças).

Em complemento, foi realizada uma coleta de três amostras de material em suspensão na baía do Guajará, na margem oriental da baía de Guajará (Orla de Belém), na porção sul da baía, na confluência com rio Guamá e, na margem oeste da baía, porção sul da ilha das Onças (pontos MS2, MS3, MS4; Figura 1).

Aproximadamente 100L de água foram coletados em um balde de polipropileno e condicionados em recipientes de polipropileno. Essas amostras foram posteriormente deixadas em repouso por alguns dias para decantar o material suspenso. Um teste de filtração foi realizado para verificar se havia material em suspensão retido no filtro. Como não foi encontrado, um grande volume de água foi descartado, ficando o material depositado no fundo do recipiente em um pequeno volume de água (≈ 2 L). A água e o material depositado foram transferidos para um recipiente de teflon e foi realizada a evaporação em chapa aquecedora a 40°C, para obter apenas um resíduo seco, para a análise isotópica de Pb. A quantidade de material em suspensão obtida nas amostras MS2, MS3 e MS4 foi de 0,5g; 0,3g e 0,5g, respectivamente.



Figura 11 - Pontos de amostragem do material em suspensão na baía do Guajará: (A) Ponto MS3, (B) Ponto MS2, (C) Ponto MS4 e (D) Recipiente de polipropileno utilizado para a coleta (≈ 100 L).

Além das amostragens nos arredores de Belém, foi também realizada uma coleta de dois testemunhos de sedimento de fundo no estuário Maracanã, com o testemunhador tipo *Russian Peat Borer*, seguindo o mesmo procedimento que para os testemunhos da área de

Belém (Figura 12). Para as análises geoquímicas e isotópicas, os testemunhos foram fatiados de 10 em 10 cm para posterior secagem.



Figura 12 - Pontos de amostragem dos testemunhos de sedimento do estuário Maracanã: (A) Ponto do testemunho M1 e (B) Ponto do testemunho M2.

Dois testemunhos de sedimento do estuário Caeté (região de Bragança) foram cedidos pela doutoranda Suzane Rabelo. Estes testemunhos de sedimento de fundo foram coletados utilizando tubos de PVC (60 cm de comprimento e 7,5 cm de diâmetro) (Figura 13 A e B). Por fim, foi também cedido pelo Grupo de Pesquisa em Geologia Marinha do PPGG, um testemunho de sedimento do Canal Sul na foz do rio Amazonas o qual foi coletado utilizando tubos de PVC similar aos testemunhos do rio Caeté (Figura 13 C). Para as análises geoquímicas e isotópicas, os três testemunhos foram fatiados de 1 em 1cm para os primeiros 10 cm e de 2 em 2 cm para os 40 cm seguintes, para posterior secagem.

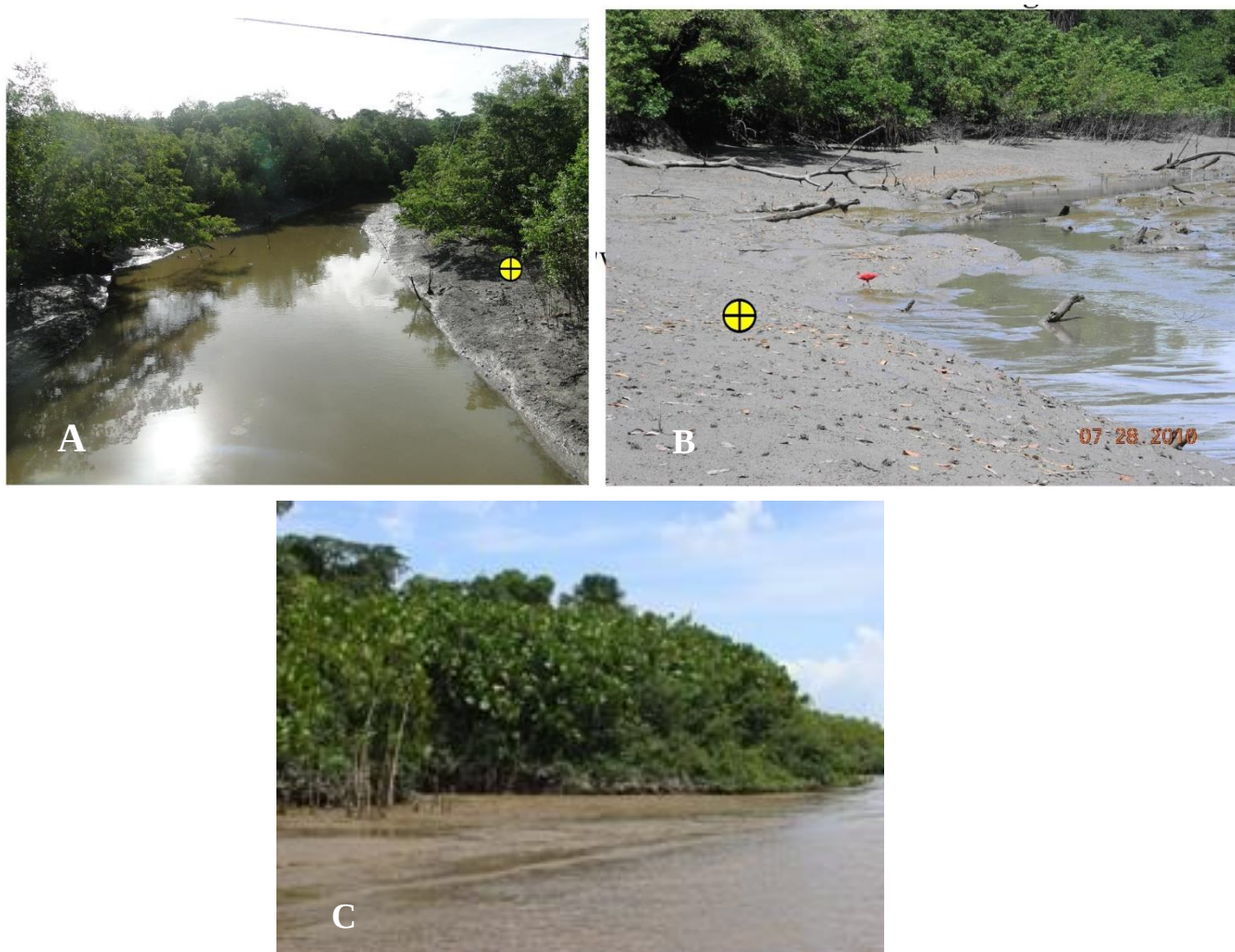


Figura 13 - Pontos de amostragem dos testemunhos de sedimento de fundo nos diversos setores: (A) Ponto do testemunho do furo da estiva (FDE-1), (B) Ponto do testemunho do furo das ostras (FDO-2) no estuário Caeté e (C) Ponto do testemunho 8A do Canal Sul na foz do rio Amazonas.

4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E MINERALÓGICA

4.1. RADIOGRAFIAS DE RAIOS-X

Os testemunhos foram fotografados, com uma câmera digital 10 megapixels, para obter uma visão geral de cada testemunho. Posteriormente os testemunhos foram radiografados em um laboratório médico de imagens por Raio-X com o intuito de detalhar as estruturas sedimentares e fácies, seguindo o mesmo procedimento em Saraiva (2007). Essa informação pode ser importante para a discussão dos dados radiométricos de ^{210}Pb (Figura 14).



Figura 14 - Radiografia de Raios-X realizada em laboratório médico de um testemunho (amostra B1) da confluência do rio Carnapijó com o rio Acará. (A): radiografia do testemunho e (B): fatiamento do testemunho com pá de plástico.

4.2. ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS E SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO FINA

As amostras de testemunho foram fatiadas de 10 em 10 cm e transferidas para um recipiente plástico, para a secagem em estufa a temperatura de 50°C, durante um período de 24 horas. Posteriormente as fatias foram desagregadas em gral de ágata e foram retirados 500 mg de amostra para a análise granulométrica em um analisador de Tamanho de Partículas por Difração a Laser (Laser Diffraction - marca Shimadzu, modelo SALD 2101) no laboratório de Oceanografia do Instituto de Geociências da UFPA.

Os 500 mg de cada amostra foram previamente tratados com H_2O_2 e água desionizada para a eliminação da matéria orgânica. Posteriormente foram adicionados 100 mL de água desionizada na amostra e deixado por 10 minutos em cuba de ultrassom e mais 5 minutos em agitador mecânico com a finalidade de assegurar uma completa desagregação dos grãos da amostra. Após essa etapa, 2 mL da amostra foram transferidos para uma cubeta de quartzo junto com 5 mL de água desionizada para completar o volume da cubeta, a qual foi introduzida no granulômetro para análise de cada amostra.

O restante das amostras desagregadas foi quarteado com a finalidade de dividir uma parte da fração total para análise da composição isotópica de Pb, Sr e Nd em dissolução total para o estudo de proveniência e a outra parte para o estudo da geoquímica dos metais e composição isotópica de Pb a partir da lixiviação ácida da fração fina.

A parte das amostras totais destinada à análise química e isotópica de Pb foi peneirada a úmido utilizando uma peneira de aço inox com abertura de malha de 63 μm (250 mesh),

para obter a fração fina (silte + argila). Em seguida, foram retirados 5 g desta fração fina para efetuar uma separação das frações silte e argila por centrifugação, visando a análise mineralógica da fração da argila por difração de raios-X.

4.3. ANÁLISES MINERALÓGICAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para a caracterização mineralógica da fração argila das amostras, foram realizadas análises em lâminas orientadas (secas a temperatura ambiente), saturadas em atmosfera de etilenoglicol por 24hs, e aquecidas a 550°C por duas horas, e posteriormente submetidas à difração de raios-X, segundo procedimento proposto por Reynolds & Moore (1992).

As análises por difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Minerais do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando um difratômetro de marca Panalytical, modelo X-PERT PRO MDP (PW 3040/60) com tubo de raios-X cerâmico ($K\alpha = 1,54060$) LDFDK 157735, modelo PW 337600 e gerador de tensão e corrente ajustados para 40kV e 40mA com detector do tipo RTMS X' celeration.

A aquisição dos dados foi realizada através do código X-PERT Data Coletor, versão 2.1A e a identificação dos argilominerais no difratograma foi realizada com o auxílio do programa X-PERT Highscore versão 2.1B.

5. ANÁLISE GEOQUÍMICA

Após a secagem, desagregação e obtenção da fração fina por peneiramento a úmido, foram realizadas as seguintes análises:

5.1. MATÉRIA ORGÂNICA

Para a determinação do teor de matéria orgânica nas amostras, foi utilizado o método proposto por Loring & Rantala (1992), no qual é calculado inicialmente o teor de carbono orgânico (CO) e em seguida determinado o teor de matéria orgânica (MO) na amostra. Este método baseia-se na oxidação de 300 mg de amostra com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio ácido ($H_2SO_4 + H_3PO_4$) a 100°C, e posteriormente titulado com sulfato ferroso amoniacal. Após esta etapa o teor de CO é calculado com a equação (3) e o teor de matéria orgânica com a equação (4):

$$\% \text{ CO} = 10 (1-T/S) \times F \quad (3) \text{ e } \text{MO} (\%) = \text{CO} (\%) \times 1,724 \quad (\text{EMBRAPA, 1997}) \quad (4)$$

Onde: S = volume gasto da solução de sulfato ferroso na padronização do reagente.

T = volume gasto da solução de sulfato ferroso na titulação da amostra.

F = 1,03

MO: matéria orgânica.

CO: carbono orgânico.

5.2. CONCENTRAÇÕES DOS METAIS

Para a obtenção das concentrações total e parcial de metais na fração fina e na fração total, as análises foram realizadas em Laboratório Comercial ACME Ltda (Canadá), por espectrometria de massa com plasma acoplado de indução (ICP-MS 9000). O procedimento padrão realizado para a dissolução total (grupo 1EX e 1T do catálogo da ACME Ltda) das frações fina e total consiste em dissolver 250 mg de amostra com uma combinação multi-ácida de HF-HNO₃-HClO₄. Para a dissolução parcial (grupo 1DX do catálogo ACME Ltda) 500 mg da fração fina são dissolvidos com uma combinação ácida de HCl-HNO₃.

Durante as análises foram utilizados padrões analíticos (STD OREAS 24P) e analisadas duplicatas de amostras para garantir a confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados analíticos. As condições analíticas e limites de detecção são descritas em folder disponível no site da ACME (www.acmelab.com).

6. ANÁLISE RADIOMÉTRICA DO ²¹⁰Pb

Como comentado anteriormente, para a análise de ²¹⁰Pb foi realizado o fatiamento do testemunho de sedimentos de fundo de 3 cm em 3 cm *in situ* e cada fatia foi transferida para uma marmita de alumínio para posterior secagem e análise. Para este trabalho, três testemunhos de sedimentos de fundo de 50 cm foram coletados com testemunhador tipo *Russian Peat Borer* nas ilhas Paquetá Açú e Jararaquinha na baía do Guajará e um testemunho por trás da ilha das Onças no rio Carnapijó. As análises radiométricas de ²¹⁰Pb foram realizadas no laboratório de Radioquímica da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN-LAPOC), na cidade de Poços de Caldas, MG, o qual utilizou os seguintes equipamentos: Sistema de Espectrometria Gama, Canberra HPGe Modelo GX4519 (eficiência relativa de 45%) e software Genie 2000 (versão 3.1) de análise espectral, para o cálculo das idades e das taxas de acumulação foi utilizado o modelo CRS (fluxo constante).

O processamento prévio das amostras envolve as seguintes etapas:

- Determinação da umidade do sedimento (U)

A umidade é um dos parâmetros mais importantes. Este procedimento é obtido através da secagem da amostra a uma temperatura inferior a 60°C, visando preservar a amostra para eventuais análises, para as quais temperaturas superiores poderiam causar alguma perda. Através deste parâmetro, obtém-se a massa total de sólidos de cada fração.

Após procedimento acima, calcula-se a umidade total através da equação (5) abaixo:

$$U_{\text{total}} (\%) = \frac{\text{massa úmida (g)} - \text{massa seca a } 60^{\circ}\text{C (g)}}{\text{massa úmida (g)}} \times 100 \quad (5)$$

- Determinação da densidade do sólido (Ds)

A densidade do sólido em cada amostra é outro parâmetro importante, juntamente com a umidade, para a determinação da massa total de sólidos (Ms), que por sua vez, juntamente com a atividade do $^{210}\text{Pb}_{\text{atm}}$, permite calcular a taxa de sedimentação, em cada fração e no testemunho todo; a exatidão e precisão na determinação da massa de sólidos (Ms), é tão importante, quanto na determinação radioquímica da atividade do ^{210}Pb atmosférico (Cazotti, 2003).

Inicialmente é realizada a pesagem do picnômetro de 10 mL com água desionizada, obtendo-se a massa M_1 , posteriormente é realizada a pesagem de 2 g de amostra seca, obtendo-se uma massa M_2 . E por fim realiza-se a pesagem do picnômetro com água e mais a amostra seca, obtendo-se uma massa M_3 .

A densidade do sólido é obtida com a equação (6):

$$D_s = \frac{M_2 \times D_t}{(M_1 + M_2 + M_3)} \quad (6)$$

- D_t é a densidade da água, a temperatura t (de medida) e corresponde a correção do volume da água deslocada que é equivalente ao volume do sólido. Este fator, na circunstância foi desprezado, pois a uma temperatura de 25°C ele é igual a 0,997 (Cazotti 2003).

Determinação da massa total dos sólidos (Ms) na amostra

A determinação da massa total de sólido é obtida de acordo com a equação (7):

$$M_s = \frac{D_s (1-U)}{U (D_s - 1) + 1} \times V_{\text{am}} \quad (7)$$

onde, V_{am} corresponde ao volume da amostra (fatia do testemunho) obtido através das medidas geométricas (diâmetro do tubo da amostra e espessura da fatia): $V = (\pi r^2/2)h$ (8) com r = raio e h = altura.

- Análise por Espectrometria Gama de ^{210}Pb

Após a obtenção dos dados de umidade e densidade das fatias do testemunho de sedimento de fundo, é realizada a pesagem de aproximadamente 10 g das amostras em placa de petri e as mesmas são guardadas por vinte dias para garantir que haja o equilíbrio do ^{226}Ra com seus filhos ^{214}Pb e ^{214}Bi para posterior análise em equipamento de espectrometria Gama da Marca Canberra HPGe Modelo GX4519 (com eficiência relativa de 45%) e software Genie

2000 (versão 3.1) (Figura 15). O espectrômetro gama é constituído por um detector semicondutor (tipo: HPGe, Ge(Li), Si(Li)) montado no interior de uma blindagem de chumbo. Esta blindagem é necessária para minimizar os efeitos da radiação de fundo do laboratório. Um suporte circular de lucite, centralizado sobre a face do detector, sustenta a fonte a uma distância que atenua efeitos secundários de detecção, causados pelas transições gama mais intensas. Entre a fonte e o detector não há nenhum tipo de absorvedor.



Figura 15 - Equipamento de espectrometria Gama da Marca Canberra HPGE Modelo GX4519, (A) Foto do equipamento, (B e C) Detalhes do compartimento interno onde fica a amostra para análise.

Para o cálculo da idade de cada fatia do testemunho de sedimento de fundo foram utilizados os dados da umidade, densidade de sólidos e massa total de sólidos. Como a massa total de sólidos aumenta com a profundidade do testemunho, torna-se necessário efetuar uma correção de profundidade pelo meio do cálculo da massa de sólidos.

Esta correção tem como objetivo a obtenção dos parâmetros obtidos graficamente para a determinação da velocidade de sedimentação.

7. ANÁLISE ISOTÓPICA DE Pb, Sr e Nd

Procedimentos analíticos para análises isotópicas de Pb, Sr e Nd em diversos tipos de materiais (rochas, minerais, águas etc..) são realizados no laboratório Pará-Iso no Instituto de Geociências da UFPa. Para as análises isotópicas de Pb em sedimentos de fundo para estudos ambientais, o procedimento envolve apenas uma lixiviação com o objetivo de liberar o Pb ("trocável"), enquanto que para os estudos de proveniência dos sedimentos, é necessária uma dissolução total de todas as fases minerais da amostra para as análises isotópicas de Pb, Sr, Nd. No caso dos elementos Pb e Sr é necessário apenas a determinação das composições

isotópicas. Para o Nd é necessário determinar as composições isotópicas e concentrações do Sm e Nd, uma vez que estas informações são utilizadas nos cálculos da idade modelo Nd- T_{DM} . Os elementos químicos de interesse são extraídos e purificados a partir das soluções das amostras por cromatografia com resinas de troca iônica seguindo protocolos previamente estabelecidos.

7.1. LIXIVIAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO Pb DA FRAÇÃO FINA

7.1.1. Lixiviação do Pb

Para o processo de lixiviação, cerca de 1 g da fração fina é introduzido em tubo de centrífuga de teflon junto com 3 mL de HNO_3^{**} 5N (bidestilado). Após 24 horas sob agitação automática (Figura 16). O sobrenadante é retirado e transferido para um cadinho para evaporação em chapa quente à 100°C até a secura. Após esta etapa adiciona-se 2 mL de HBr^{*****} 8N (tetradestilado) no resíduo. A solução é evaporada à 100°C. Adiciona-se 40 gotas (cerca de 1mL) de HBr^{*****} 0,5N para dissolver novamente o resíduo e realizar a separação e purificação deste elemento.



Figura 16 - Etapa de lixiviação das amostras de sedimento de fundo em agitador por 24 horas.

7.1.2. Separação química e purificação de Pb

A coluna de teflon é preenchida com resina de troca iônica Biorad Dowex AG1x8, 240 - 400 mesh. A resina passa por uma etapa de limpeza com a introdução de água ultrapura e HCl^{***} 6N (tridestilado) dez vezes alternadamente (Figura 17). Após esta etapa é realizado o condicionamento da resina com 0,5 mL de HBr^{*****} 0,5N. 1mL da solução amostra é introduzido na coluna, seguido de 6 gotas de HBr^{*****} 0,5N. Após esta etapa mais 0,5 mL de HBr^{*****} 0,5N é adicionado. A coleta de Pb é efetuada com aproximadamente 1 mL de HCl^{***} 6N. A solução coletada em cadinho é deixada na chapa à 100°C, para posterior análise isotópica no espectrômetro de massa TIMS ou ICP-MS.

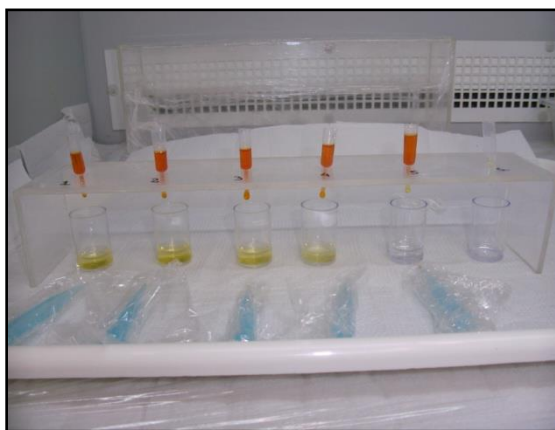
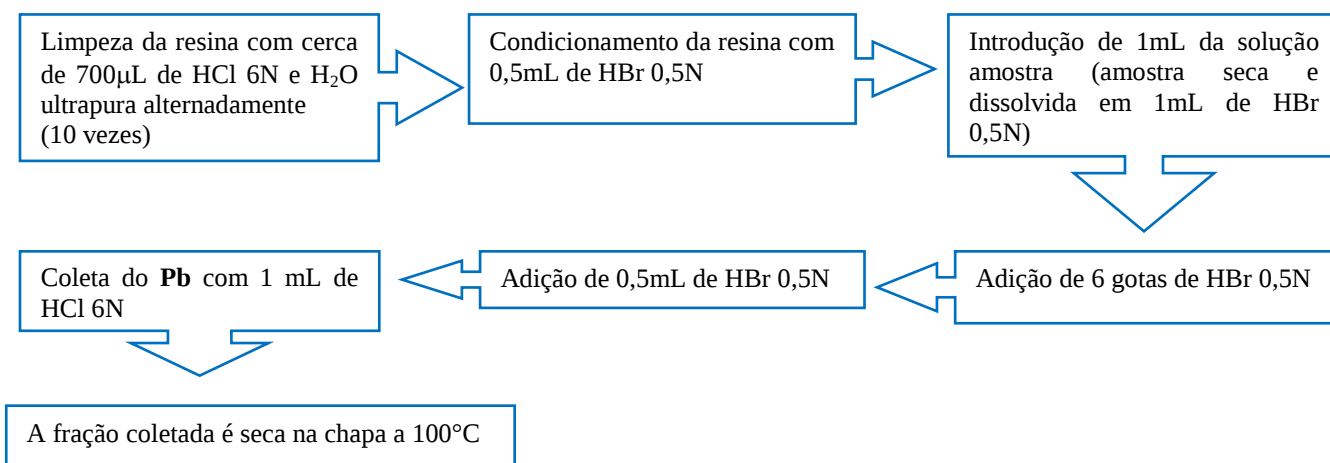


Figura 17 - Colunas de separação cromatográfica de Pb com resina Biorad Dowex AG1x8.

Fluxograma do protocolo de separação química e purificação do Pb com resina Biorad DOWEX AG1x8 200-400 mesh.



7.2. DISSOLUÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE Pb, Sr E Sm-Nd (FRAÇÃO TOTAL)

A dissolução total das amostras é realizada em cadinho de teflon (Saville®) em chapa aquecedora à 100°C. A seguir é descrito o procedimento.

Cerca de 200 mg de amostra de sedimento (fração total calcinada) são introduzidos no cadinho de teflon de dissolução junto com 100 mg de uma solução de traçador misto ^{149}Sm - ^{150}Nd . A primeira etapa de dissolução é realizada com 0,5 mL de HNO_3^{**} concentrado e 4 mL de HF^{**} concentrado. Após passar no ultrasom por 15 minutos, o cadinho tampado é deixado na chapa à 100°C por 24 horas (Figura 18). Passado esta etapa a solução é evaporada e repetida o mesmo procedimento, deixando na chapa aquecedora à 100°C por mais quatro dias.

O cadinho é destampado para a evaporação da solução e após a secura total, o resíduo é dissolvido com 2 mL de HCl** 6,2N, evaporado e dissolvido novamente com 1 mL de HCl** 2N. A solução é centrifugada por 20 minutos e o sobrenadante desta solução é retirada e seco a 100°C, este resíduo é dissolvida com 100 µL de HCl** 2N para em seguida ser transferida para a coluna de separação (Figura 19).



Figura 18 - Dissolução das amostras em chapa aquecedora para a análise de Pb, Sr e Nd.

7.3. CALIBRAÇÃO DAS COLUNAS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETRs) E DAS COLUNAS DE Sm-Nd

No Laboratório Para-Iso há procedimentos específicos de separação e purificação para cada elemento como é o caso do Pb e Sr. Enquanto que para a separação e purificação dos elementos terras raras - ETR, também é realizado um procedimento específico seguido de uma separação e purificação do Sm e Nd em um segundo procedimento utilizando resina Ln da Eichrom com HCl** 0,2N e 0,3N (Oliveira *et al.*, 2008). O procedimento de separação e purificação dos ETRs foi adaptado para separar e purificar também os elementos Pb, Rb e Sr.

7.3.1. Separação química e purificação dos elementos Pb, Rb, Sr e Terras Raras (ETR)

Com o intuito de utilizar apenas uma abertura química da amostra para a separação e purificação de todos os elementos de interesse por cromatografia de troca iônica, o procedimento de separação cromatográfica dos elementos terras raras (ETR) foi adaptado também para extrair e purificar o Pb, Rb e Sr. Para isso, foi realizada uma calibração em 10 colunas, com o objetivo de verificar a reprodutibilidade das mesmas, com as soluções de referência Titrisol de Pb (48 ppm), Rb (100 ppm), Sr (20 ppm), Sm (100 ppm) e Nd (200 ppm). A solução de Rb foi utilizada com a finalidade de identificar seu intervalo de extração e garantir a ausência de interferências isobáricas na massa 87 do Sr durante as análises isotópicas

Foi seguido o procedimento de rotina para a separação dos ETRs em colunas de teflon com 5 mm de diâmetro e 25 cm de altura, preenchida com 2 mL de resina Biorad Dowex AG 50W-x8 (Figura 19).

Inicialmente é realizada uma limpeza da resina com 15 mL de HCl** 6,2N e 10 mL de HCl** 2N (retrolavagem) seguido do condicionamento da mesma com 5 mL de HCl** 2N, após esta etapa são introduzidos 100 µL de uma mistura das soluções de referência Titrisol na coluna, seguidos de 900 µL de HCl** 2N. Um volume total de 25 mL de HCl** 2N é adicionado, sendo coletado de 1 em 1 mL em frascos de polipropileno. Uma vez coletado os 25 mL, 11 mL de HNO₃** 3N são introduzidos para a coleta dos ETRs, coletando de 1 em 1 mL em frascos de polipropileno.

Inicialmente três calibrações foram realizadas em uma mesma coluna para verificar o intervalo de extração dos elementos de interesse e posterior calibração nas demais colunas.



Figura 19 - Colunas de separação cromatográfica dos elementos terras raras (ETR) com resina Biorad Dowex AG 50W-X8.

A leitura das soluções recolhidas foi realizada em espectrômetro de massa com plasma acoplado - Thermo-Finnigan Neptune MC-ICP-MS para determinar as intensidades relativas do sinal de cada elemento de interesse, Pb, Rb, Sr, Sm e Nd as quais foram lançadas em um gráfico de intensidade para identificar as faixas de recolhimento de cada elemento (Figura 20). Uma vez identificados esses intervalos e após ter verificado a reprodutibilidade das colunas, um protocolo foi elaborado, o qual será descrito a seguir.

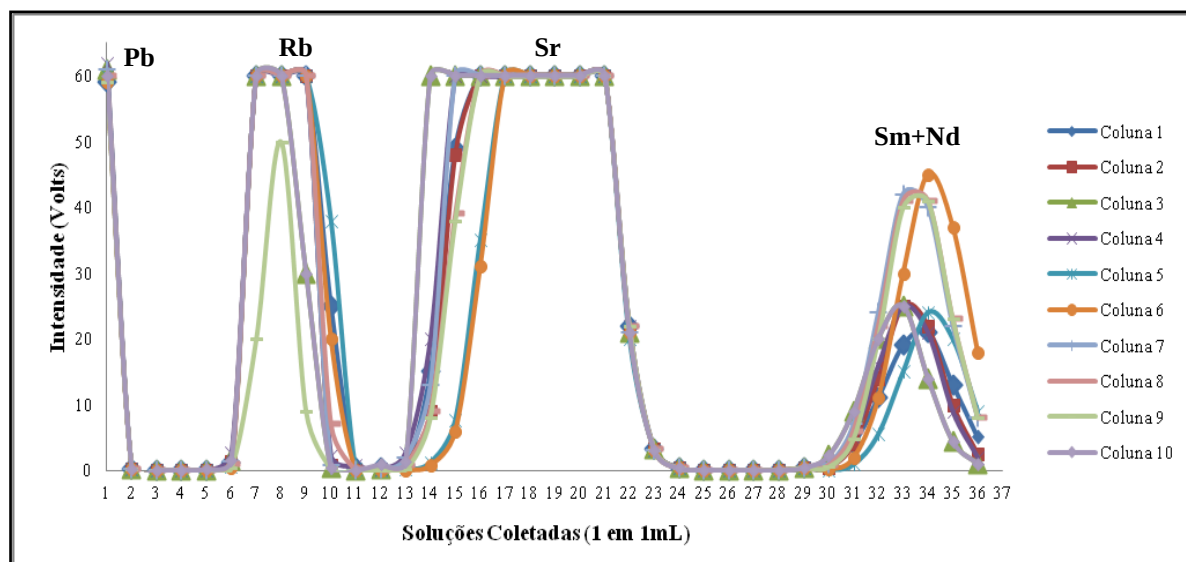
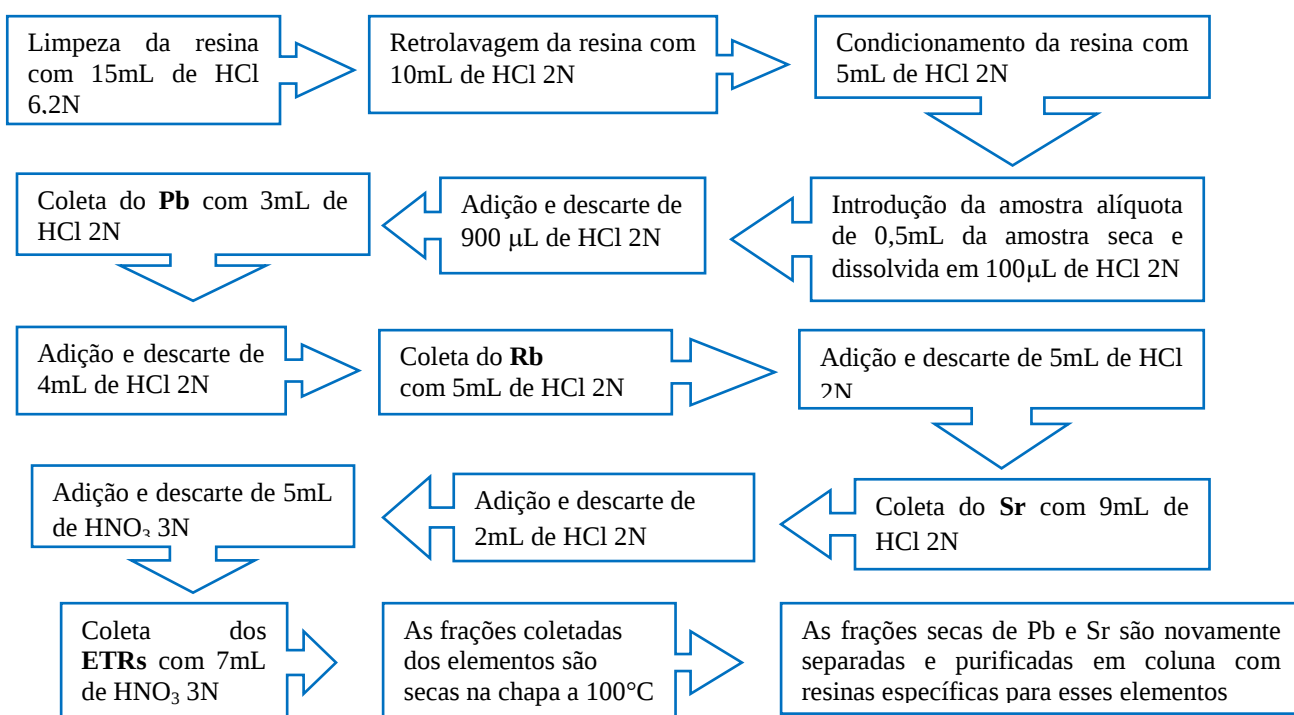


Figura 20 - Calibração das colunas com resina Biorad Dowex AG 50W-X8 dos elementos Pb, Rb, Sr e terras raras (ETR).

Fluxograma do protocolo de separação química e purificação dos elementos Pb, Rb, Sr e Elementos Terras Raras (ETR)



7.3.2. Separação química e purificação dos elementos Sm e Nd

Um conjunto de oito colunas novas com de teflon 0,4 mm de diâmetro e 12,3 cm de altura foi calibrado com resina Ln (50 - 100µm, Eichrom®) (Figura 21), seguindo um procedimento adaptado de Gioia *et al.*, (2000).

Para a calibração foi utilizada uma solução de referência com mistura de Ce 50 ppm, Sm 50 ppm, Nd 50 ppm. A presença de Ce na solução tem por finalidade identificar seu intervalo de extração e garantir a ausência de interferências isobáricas da massa 143 do Nd durante as análises isotópicas.

O procedimento de calibração inicia com a limpeza da resina com 2 mL de HCl** 6 N e posterior condicionamento com 1,5 mL de HCl** 0,2N. A solução de referência mista é seca e dissolvida em 300 μ L de HCl** 0,2N e transferida para a coluna, e mais 300 μ L de HCl** 0,2N são acrescentados e descartados. São introduzidos 14 mL de HCl** 0,2N, os quais são coletados de 1 em 1 mL em frasco de polipropileno. Uma vez completada a coleta são introduzidos 11 mL de HCl** 0,3N e coletado novamente de 1 em 1 mL em frasco de polipropileno. Como no caso anterior, as soluções coletadas são analisadas no mesmo espectrômetro de massa com fonte plasma - ICP-MS para identificar as intensidades relativas de cada elemento para poder em seguida elaborar as curvas de calibração no gráfico (Figura 22). A seguir é descrito o protocolo.



Figura 21 - Colunas de separação cromatográfica de Sm-Nd com resina Ln (Eichrom®).

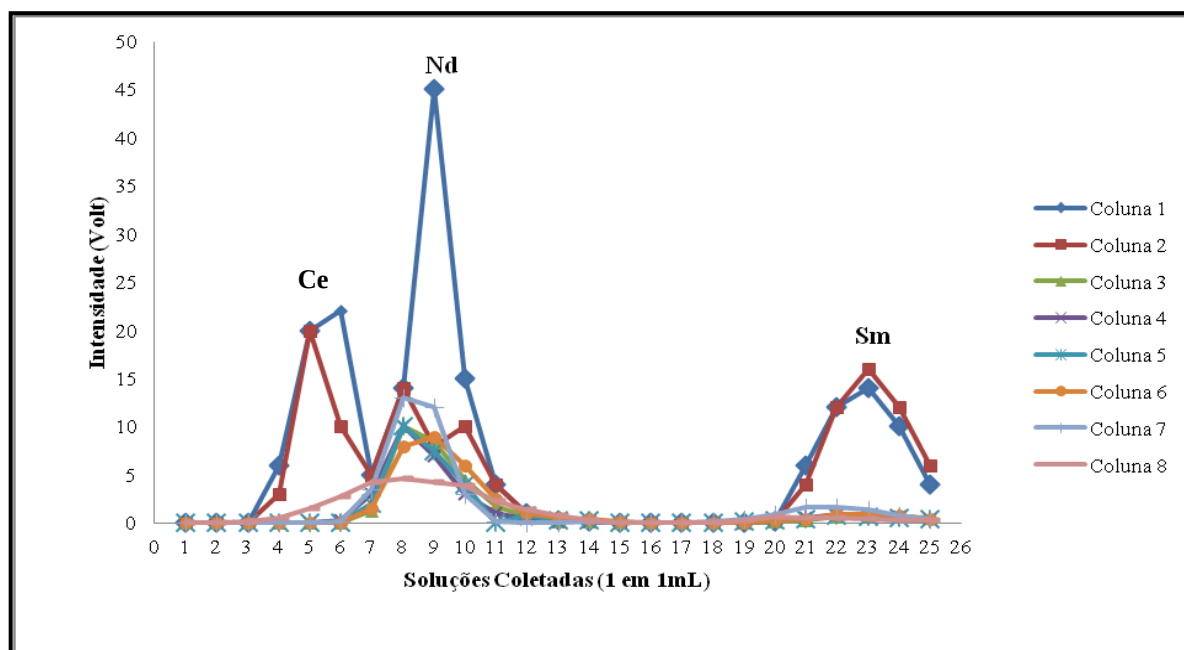
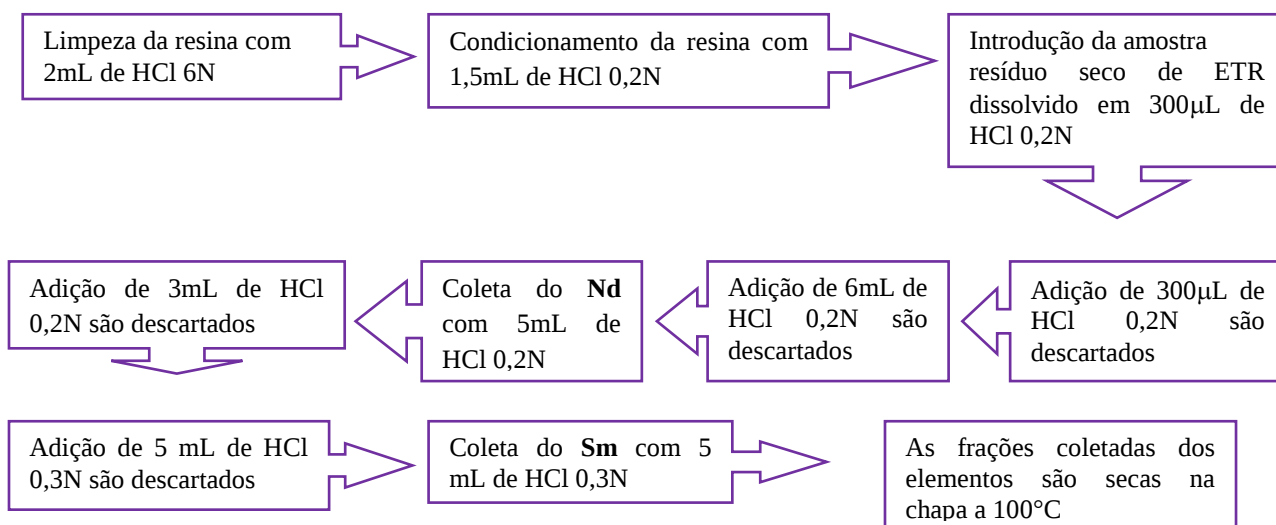


Figura 22 - Calibração das colunas de separação cromatográfica de Sm-Nd com resina Ln.

Fluxograma do protocolo de separação química e purificação do Sm e Nd



7.3.3. Separação química e purificação do Sr

A coluna de teflon é preenchida com resina de troca iônica específica Sr (Eichrom®), a qual é limpa com a introdução de 1 mL de água ultrapura (Figura 23). Após esta etapa é realizado o condicionamento da resina com 500 µL de HNO₃** 3,5N. O resíduo seco é dissolvido em 500 µL de HNO₃** 3N, e 2 mL de HNO₃** 3,5N é adicionado e descartado. Após esta etapa é realizada a coleta do Sr adicionando 1 mL de água ultra pura e finalmente a solução coletada em cadinho de teflon é deixada na chapa à 100°C, para posterior análise no espectrômetro de massa. Essa segunda etapa de separação e purificação de Sr é necessária para as análises isotópicas por espectrometria de massa ICP-MS e pode ser dispensada para as análises de Sr por espectrometria de massa TIMS.



Figura 23 - Colunas de separação cromatográfica de Sr com resina específica (Eichrom®).

7.3.4. Separação química e purificação do Pb

Nessa etapa, foi utilizado o mesmo procedimento citado anteriormente para a separação e purificação do elemento Pb.

7.4. ANÁLISES ISOTÓPICAS POR ESPECTROMETRIA DE MASSA (TIMS e ICP-MS)

Os espectrômetros de massa são equipamentos que trabalham com íons de elementos ou espécies moleculares em um sistema de ultra alto vácuo, de 10^{-7} a 10^{-9} mbar. Determinam a composição isotópica dos elementos de acordo com a relação massa/carga eletrônica, sob a ação combinada dos campos elétricos e magnéticos.

Um espectrômetro de massa possui três componentes principais: uma fonte de íons, onde os componentes da amostra são convertidos em íons, pela ação de um agente ionizante. Os íons positivos ou negativos são imediatamente acelerados em direção ao analisador de massa.

O analisador de massa por sua vez tem a função de separar tais íons de acordo com a relação massa/carga. E por fim o detector recebe os íons que foram separados pelo analisador, transformando a corrente de íons em sinais elétricos que são processados e armazenados em computador.

Nesta tese foram utilizados dois tipos espectrômetro de massa, o espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS) e o espectrômetro de massa com plasma acoplado (ICP-MS), que serão descritos a seguir.

- Espectrômetro de Massa por Termo-Ionização (TIMS)

Os concentrados de elementos são depositados em filamentos metálicos previamente limpos, transferidos para o tambor e colocados neste equipamento. Os filamentos mais utilizados são de Re (Rênio), Ta (Tântalo) e W (Tungstênio) e basicamente os arranjos de filamento para a ionização podem ser filamentos simples ou duplos.

O princípio da técnica do espectrômetro de massa por termo-ionização se dá através do aquecimento do filamento onde contém cada amostra. Onde os íons gerados pelo calor do filamento são acelerados por campo elétrico e fracionados de acordo com sua proporção massa/carga. Através da regulagem do campo magnético, o íon selecionado é conduzido ao detector para ser medido. A eficiência de ionização para determinado elemento químico varia em função do tipo de filamento utilizado, da função trabalho (ϕ) e do potencial de ionização (I). A função trabalho é definida como a energia necessária para que um elétron possa vencer a barreira potencial e ficar livre do metal no vácuo. O potencial de ionização é definido como a energia necessária para arrancar um elétron de um átomo (Sato & Kawashita, 2002).

- Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

Um plasma é definido como o alto estado de energia de um gás (por exemplo, o argônio) no qual praticamente todos os átomos e moléculas são ionizados. A técnica de plasma acoplado indutivamente (“Inductively Coupled Plasma”- ICP) produz com maior eficiência o feixe de íons, que são analisados por espectrometria de massas (ICP-MS). Uma vantagem do ICP em relação às outras formas de ionização é quanto ao procedimento de introdução da amostra, que se dá através da nebulização ou injeção de átomos.

Em ambos os casos, a introdução da amostra se dá em condições de pressão ambiental (Sato & Kawashita, 2002) e não utiliza filamentos. Uma das vantagens deste equipamento é o tempo de análise relativamente rápido e a facilidade com que são determinadas baixas concentrações.

A introdução da amostra no ICP pode ser realizada, dissolvendo concentrado da amostra que foi purificado em coluna de troca iônica com o ácido HNO_3 *** 3% (+ uma solução de Tl no caso do Pb, para determinação do fracionamento).

- Análises isotópicas de Pb por espectrometria de massa (TIMS)

Para a análise isotópica de Pb é realizado o depósito da amostra em filamento de Rênio (Re). O resíduo seco da amostra é dissolvido com adição de 5 μL da solução de sílica gel e mais 1 μL de H_3PO_4 0,125N. Então é retirado 2 μL desta mistura e transferido com o auxílio de uma micropipeta para um filamento de Rênio (Re). Em seguida esse filamento é aquecido com corrente elétrica de até aproximadamente 1,8 A. A técnica de sílica gel permite o controle da evaporação do Pb no vidro silicatado que é formado na superfície do filamento, fazendo com que as temperaturas necessárias (1100 - 1400°C) sejam alcançadas sem perdas significativas do Pb, e a ionização seja favorecida pela natureza oxidante da superfície emissiva formada. Após o depósito das amostras estes filamentos são acondicionados no tambor e inseridos no espectrômetro de massa.

A análise é realizada em um espectrômetro de massa TIMS marca Finnigan MAT 262 equipado com multicoletor e dotado de um tambor para treze amostras (Figura 24). As análises foram realizadas com multicoletor em modo estático.

Para assegurar a precisão dos resultados, em cada amostra é realizada uma leitura de 12 blocos (1 bloco com 10 ciclos). As razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ são corrigidas por um fator de discriminação de $0,07 \pm 0,03\%$ por u.m.a (unidade de massa atômica), determinado a partir de análises repetidas do material de referência NBS 982 (Equal atoms).



Figura 24 - Espectrômetro de massa de termo-ionização (TIMS) marca Finnigan modelo MAT 262 do Laboratório Pará-Iso.

- Análises isotópicas de Sr por espectrometria de massa TIMS

Para a análise isotópica de Sr a amostra é depositada em filamentos de Tungstênio (W). O depósito é realizado com 1 µL de solução do ativador Tântalo (Ta) no filamento e aquecido a 1,5A, o resíduo seco da amostra é dissolvida com a adição de 2 µL de HNO₃** 6N, e transferido para o filamento, seguido de um aquecimento a aproximadamente 2A. As análises isotópicas de Sr são realizadas em modo estático em um espectrômetro de massa de termo-ionização (TIMS) da marca FINNIGAN modelo MAT 262, equipado com um sistema de multicoleção, com sete coletores de Faraday, cada amostra é realizada a leitura de 12 blocos (1 bloco tem 10 ciclos).

- Análises isotópicas de Sm-Nd por espectrometria de massa TIMS

Para a análise isotópica de Sm e Nd no espectrômetro de massa (TIMS) são utilizados arranjos de filamentos duplos Tântalo (evaporação) - Rênio (ionização). O depósito é realizado com adição 1 µL de H₃PO₄ 0,1M no filamento de Ta o qual é aquecido com uma corrente de 0,7A até secar. Posteriormente são adicionados 1 µL de H₃PO₄ 0,1M e 1 µL de HNO₃** 1N no resíduo da amostra para dissolvê-la.

Estes 2 µL da solução amostra são depositados no filamento de Ta e aquecido com corrente de 0,7A. Após seco a corrente é lentamente elevada até 2,2A para secar total do depósito.

As análises isotópicas de Sm e Nd no Laboratório Pará-Iso são realizadas no mesmo espectrômetro de massa de termo-ionização (TIMS) da marca FINNIGAN modelo MAT 262 em modo estático, que para as análises de Pb e Sr. As amostras de Sm e Nd são analisadas em filamento de evaporação aquecidas com uma corrente em torno de 1,4A e filamento de ionização com uma corrente em torno de 4,1 - 4,2A.

A determinação da composição isotópica do Nd é realizada com a análise de dez blocos sucessivos, sendo que em cada bloco são realizadas dez medidas, permitindo a determinação com precisão das razões $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. A razão $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ igual a 0,7219 é utilizada para a normalização das razões e a razão $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ permite corrigir as interferências isobáricas do Sm, enquanto que a razão $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ é utilizada para o cálculo da diluição isotópica para obtenção das concentrações.

Para o Sm, a composição é determinada com a análise dos isótopos ^{147}Sm , ^{149}Sm , ^{152}Sm , ^{154}Sm e ^{155}Gd com dez medidas para cada bloco. A razão $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ é utilizada para o cálculo da diluição isotópica. A razão $^{152}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ é a razão de referência e corrige o fracionamento, $^{154}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ é a razão de controle e a razão $^{155}\text{Gd}/^{147}\text{Sm}$ corrige a interferência do Gadolínio (Gd).

- Análises isotópicas de Pb por espectrometria de massa ICP-MS

Para a análise em espectrômetro de massa com fonte plasma - Thermo-Finnigan Neptune MC-ICP-MS, com 9 coletores tipo Faraday, o Pb purificado é dissolvido em 2 mL de HNO_3 3% + Tl (Tálio) 2,5 ppm e então realizado a leitura. Para cada amostra são efetuadas leituras de 8 blocos com 10 ciclos cada (Figura 25). Neste tipo de espectrômetro de massa, a razão $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$ é utilizada para corrigir as razões isotópicas do Pb dos possíveis efeitos de fracionamento isotópico (Platzner, 2001). Para comprovar que a correção de fracionamento é eficiente nas análises das amostras é necessário também a leitura do material de referência NBS 981.



Figura 25 - Espectrômetro de massa com fonte plasma ICP-MS Thermo Finnigan Modelo Neptune do Laboratório Pará-Iso.

- Análises isotópicas de Sr por espectrometria de massa ICP-MS

O Sr purificado é dissolvido em 2 mL de HNO_3 3% e então realizado uma leitura de 6 blocos para cada amostra espectrômetro de massa ICP-MS. As razões isotópicas de Sr foram corrigidas utilizando o valor de referência da razão $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ de 0,1194. As interferências isobáricas de Kr (criptônio), contido no gás argônio de arraste, sobre as massas de ^{84}Sr e ^{86}Sr foram corrigidas com o monitoramento das razões ^{82}Kr e ^{83}Kr e assumindo suas abundâncias isotópicas naturais.

As amostras que foram purificadas em colunas de terras raras utilizando a resina Biorad DOWEX AG50x8 como foi descrito anteriormente apresentaram resultados distintos da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variando de 0,717661 a 0,748235, em relação as razões encontradas para as mesmas amostras analisadas no espectrômetro de massa por termo-ionização (TIMS), as quais ficaram no intervalo entre 0,717702 e 0,731581, com exceção das amostras FDE-1 (0-1), FDO-2 (0-1) e M1-1 (0-1) que forneceram valores muito próximos com ambos os espectrômetros de massa (Tabela 6). Além dessas diferenças de razão isotópica, a razão $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ encontrada nas amostras analisadas por espectrometria de massa ICP-MS é bem menor que o valor de 0,00674 a 0,00675 esperado após a correção de fracionamento (Tabela 6). Este baixo valor da razão $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ poderia ser devido a uma correção ineficiente das interferências isobáricas do elemento Kr. Entretanto, mesmo em análises com baixos sinais de Kr, as diferenças isotópicas permanecem sugerindo que essas diferenças são ligadas a mais provavelmente à interferências isobáricas de outros elementos que estão presentes nas soluções purificadas de Sr.

A partir dessas suposições, foi verificada no momento da análise de uma das amostras a presença dos elementos terras raras Érbio (**Er**) e Itérbio (**Yb**).

Yang *et al.*, (2012) avaliaram a eficiência da técnica de purificação de Sr utilizando as resinas Biorad DOWEX AG50W e Sr Eichrom e observaram que na purificação de Sr em resina Biorad DOWEX AG50W os ETRs são eluídos na ordem inversa das massas quando em meio HCl e parte dos ETRs pesados do Gadolínio (Gd) ao Lutécio (Lu) pode ser parcialmente eluída junto com o elemento Sr. É o caso do Er e Yb (e, eventualmente Lu e Hf) que possuem massas 168, 172, 174 e 176. A grande eficiência da ionização, no caso dos equipamentos com fonte ICP provocam uma dupla ionização de certos elementos, os quais nesse caso, vão interferir nos elementos com a metade da massa levando em conta que a separação da massa depende da razão massa/carga. Portanto os isótopos de Er e Yb podem provocar interferências isobáricas nas massas 84, 86, 87 e 88 com dupla ionização, caso estiverem presentes junto com o Sr. Esses mesmos ETRs pesados não interferem na análise de Sr por espectrometria de massa TIMS, uma vez que as temperaturas de ionização inferiores não permitam a dupla ionização. Com a utilização da resina Sr Eichrom, Yang *et al.*, (2012) mostraram que a purificação de Sr em relação aos ETRs é muito mais eficiente tornando viável uma análise isotópica com ambos os espectrômetros de massa TIMS e ICP-MS.

Apesar de não ter sido investigada a presença de ETR na fração purificada de Sr das amostras, as variações significativas entre análises isotópicas de Sr por ICP-MS e TIMS são consideradas como resultados de interferências de acordo com Yang *et al.*, (2012).

Foram selecionadas duas amostras (amostras 6A-04 e B2-1) para comparar as análises isotópicas por ICPMS após purificação do Sr apenas em colunas de ETR com resina Biorad DOWEX AG1X8 (amostras 6A-04A e B2-1A na tabela 6) e em colunas com resina de troca iônica Sr Eichrom (amostras 6A-04B e B2-1B na tabela 6). As amostras foram analisadas tanto no espectrômetro de massa TIMS quanto no espectrômetro de massa ICP-MS e mostraram valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ muito mais próximos, sendo as pequenas diferenças consideradas como relacionadas a heterogeneidade das amostras e não a problemas de análise isotópica.

Tabela 6 - Resultados das razões isotópicas de Sr obtidas por TIMS e ICP-MS em amostras de testemunhos de sedimentos da região das ilhas da baía do Guajará, do rio Carnapijô e da Zona Costeira Amazônica.

Amostra e Profundidade (cm)	Espectrômetro	Resina	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	2 σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 σ	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$
Baía do Guajará							
1A-01(0-10)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114589	0,000016	0,733806	0,000175	0,00614
1A-01(0-10)	TIMS	Dowex AG50W	0,120215	0,000018	0,729098	0,000013	0,00675
1A-04(31-43)	ICPMS	Dowex AG50W	0,115003	0,000013	0,727929	0,000052	0,00662
1A-04(31-43)	TIMS	Dowex AG50W	0,119878	0,000352	0,726785	0,000026	0,00675
6A-01(0-10)	ICPMS	Dowex AG50W	0,113865	0,000073	0,737284	0,000422	0,00472
6A-01(0-10)	TIMS	Dowex AG50W	0,120342	0,000043	0,730966	0,000012	0,00675
6A-04(31- 42)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114442	0,000004	0,748235	0,000031	0,00671
6A-04(31-42)A	TIMS	Dowex AG50W	0,119619	0,000088	0,729287	0,000016	0,00675
6A-04(31-42)B	TIMS	Sr Eichrom	0,119002	0,000190	0,729404	0,000061	0,00677
6A-04 (31-42)B	ICPMS	Sr Eichrom	0,115108	0,000006	0,728976	0,000019	0,00680
Rio Carnapijô							
B1-1 (0-10)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114389	0,000012	0,729260	0,000065	0,00659
B1-1(0-10)	TIMS	Dowex AG50W	0,120484	0,000021	0,728003	0,000019	0,00675
B1-5(41- 49,7)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114341	0,000014	0,732692	0,000051	0,00638
B1-5(41-49,7)	TIMS	Dowex AG50W	0,120679	0,000045	0,731581	0,000007	0,00675
B2-1 (0 -10)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114358	0,000009	0,729053	0,000069	0,00661
B2-1(0-10)A	TIMS	Dowex AG50W	0,119831	0,000047	0,727851	0,000030	0,00676
B2-1(0-10)B	TIMS	Sr Eichrom	0,120495	0,000034	0,727989	0,000031	0,00675
B2-1(0-10)B	ICPMS	Sr Eichrom	0,114759	0,000006	0,727531	0,000016	0,00675
Rio Guamá							
IC03T-I (41-45)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114664	0,000008	0,737145	0,000063	0,00654
IC03T-I(41-45)	TIMS	Dowex AG50W	0,120339	0,000063	0,726658	0,00002	0,00674
IG06T-A (0-5)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114613	0,000011	0,728130	0,000056	0,00611
IG06T-A (0-5)	TIMS	Dowex AG50W	0,120319	0,000059	0,729023	0,000008	0,00675
IG06T-I (41-45)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114675	0,000014	0,729526	0,000023	0,00663
IG06T-I(41-45)	TIMS	Dowex AG50W	0,120184	0,000049	0,727004	0,000006	0,00674
Caeté							
FDE-1(0-1)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114710	0,000008	0,723761	0,000026	0,00666
FDE-1(0-1)	TIMS	Dowex AG50W	0,120211	0,000133	0,723462	0,000024	0,00675
FDE-1(48-50)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114775	0,000004	0,726343	0,000035	0,00672
FDE-1(48-50)	TIMS	Dowex AG50W	0,120652	0,000012	0,725722	0,000007	0,00675
FDO-2(0-1)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114719	0,000003	0,724629	0,000023	0,00666
FDO-2(0-1)	TIMS	Dowex AG50W	0,120057	0,000018	0,724334	0,000027	0,00675
FDO-2(54-56)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114643	0,000018	0,725054	0,000022	0,00649
FDO-2(54-56)	TIMS	Dowex AG50W	0,119941	0,000018	0,712951	0,000032	0,00674
Maracanã							
M1-1 (0-10)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114671	0,000024	0,725686	0,000055	0,00666
M1-1 (0-10)	TIMS	Dowex AG50W	0,119522	0,000383	0,725050	0,000046	0,00674
M1-5 (41-48)	ICPMS	Dowex AG50W	0,11462	0,000011	0,722544	0,000090	0,00618
M1-5(41-48)	TIMS	Dowex AG50W	0,120826	0,000128	0,720965	0,000019	0,00674
Canal Sul							
8A(0-1)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114797	0,000016	0,717776	0,000036	0,00672
8A(0-1)	TIMS	Dowex AG50W	0,120255	0,000030	0,717702	0,000009	0,00675
8A(44-46)	ICPMS	Dowex AG50W	0,114765	0,000006	0,717661	0,000019	0,00669
8A(44-46)	TIMS	Dowex AG50W	0,120429	0,000093	0,717600	0,000009	0,00675

7.5. CONTROLE DOS BRANCOS EXPERIMENTAIS

As análises dos brancos de química foram realizadas com a finalidade de estimar contaminação introduzida durante o procedimento químico habitual. Este branco é realizado repetindo o procedimento sem a presença da amostra, e é analisado em conjunto com as amostras, permitindo assim determinar a quantidade do elemento de interesse (Pb ou Nd ou Sr) introduzidos como contaminação ao longo do procedimento analítico. O nível do branco varia de acordo com a pureza dos reagentes, a quantidade de reagente utilizado no procedimento e as condições de limpeza do laboratório.

- Branco de Pb: O branco total do procedimento experimental utilizado no Pará-Iso foi obtido colocando-se em torno de 5 µL da solução do traçador NBS 983 e realizando todas as etapas de lixiviação, purificação química e análises em espectrômetro de massa ICP-MS como foram descrito anteriormente, os brancos obtidos para o Pb foi 3,2 a 2 ng.

- Branco de Sr: O branco total do procedimento experimental utilizado no Pará-Iso foi obtido colocando-se em torno de 10 µL da solução traçadora de Sr e realizando todas as etapas de dissolução da amostra, purificação química e análise em espectrômetro de massa TIMS como foram descritos anteriormente. O branco obtido para o Sr foi de 3,8 ng.

- Branco de Nd: O branco total do procedimento experimental utilizado no Pará-Iso foi obtido colocando-se em torno de 20 µL do traçador misto ^{149}Sm - ^{150}Nd e realizando todas as etapas de dissolução da amostra, purificação química e análise em espectrômetro de massa TIMS como foi descrito anteriormente. O branco obtido para o Sm foi de 0,44 ng e Nd foi de 0,59 ng.

7.6. Controle da acurácia e reprodutibilidade das análises isotópicas

Foram utilizados materiais de referência para os elementos Pb, Sr e Nd durante os períodos de análises isotópicas com o objetivo de avaliar a confiabilidade dos resultados das amostras.

Para o controle das análises de Pb, foi utilizado o padrão NBS 981, o qual foi analisado no espectrômetro de massa ICP-MS com uma média das razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de 16,934366 (± 24), 15,486988 (± 23) e 36,681940 (± 59) como mostra a tabela 7.

Tabela 7 - Resultados das razões isotópicas do material de referência NBS 981 para o Pb analisado por espectrometria de massa - ICP-MS.

Padrão	Data	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ
NBS	10/01/2011	16,929630	0,001519	15,482490	0,001648	36,672140	0,004220
NBS	23/03/2011	16,930740	0,000732	15,484370	0,000632	36,688560	0,001612
NBS	26/10/2011	16,937080	0,001799	15,488640	0,001724	36,667450	0,004792
NBS	16/11/2011	16,928310	0,001484	15,481130	0,001239	36,715460	0,003456
NBS	08/11/2011	16,951270	0,001771	15,500480	0,001961	36,689480	0,005241
NBS	24/02/2012	16,939210	0,000879	15,490510	0,000935	36,663990	0,002539
NBS	01/03/2012	16,926270	0,000883	15,479800	0,001073	36,672690	0,002743
NBS	15/03/2012	16,930980	0,004976	15,483760	0,005133	36,696690	0,012035
NBS	30/04/2012	16,942570	0,007860	15,493130	0,006732	36,677410	0,017104
NBS	24/06/2012	16,932340	0,002543	15,485570	0,002404	36,681940	0,005815
Média		16,934840	0,002445	15,486988	0,002348	36,681940	0,005956

Para o controle das análises de Sr, foi utilizado o material de referência NBS 987, o qual foi analisado no espectrômetro de massa ICP-MS com uma média das razões $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$, $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ e $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ de 0,709416 (± 17), 0,115261(± 55) e 0,006645 (± 18) (Tabela 8).

Tabela 8 - Resultados das razões isotópicas do material de referência NBS 987 para Sr, analisado por espectrometria de massa - ICP-MS.

Padrão	Data	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	2σ	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	2σ
NBS 987	01/03/2012	0,710200	0,000100	0,114882	0,000010	0,006760	0,000010
NBS 987	02/04/2012	0,710264	0,000030	0,114693	0,000015	0,006663	0,000016
NBS 987	20/04/2012	0,708296	0,000106	0,114587	0,000046	0,006533	0,000012
NBS 987	15/06/2012	0,708596	0,000205	0,116157	0,000100	0,006543	0,000039
NBS 987	20/08/2012	0,708269	0,000242	0,116352	0,000130	0,006631	0,000016
NBS 987	05/10/2012	0,709508	0,000196	0,115477	0,000087	0,006681	0,000016
NBS 987	15/11/2012	0,709927	0,000028	0,115248	0,000033	0,006684	0,000021
Média		0,709416	0,000117	0,115261	0,000055	0,006645	0,000018

Para aferição do método e controle de análises isotópicas Sm-Nd nos espectrômetros de massa, foram realizadas análises isotópicas de materiais de referência internacionais de concentração e composições conhecidas. Os materiais utilizados foram BCR-1 (Basalto USGS) é um dos materiais de referência de rocha mais utilizado para a comparação interlaboratorial da composição isotópica e das concentrações de Sm e Nd, o material de referência La Jolla e uma solução de referência de Nd (200ppm) interna do Laboratório Pará-Iso. No caso do BCR-1, foi realizada uma duplicata por espectrometria de massa TIMS e ICP-MS. Foram realizadas as análises durante este trabalho utilizando 100mg do BCR-1 e mais 100mg do traçador misto. As análises isotópicas no espectrômetro de massa foram realizadas nas mesmas condições que as amostras.

Os resultados obtidos para o BCR-1 forneceram concentrações de Sm de $6,21 \mu\text{g g}^{-1}$ e de Nd de $27,63 \mu\text{g g}^{-1}$ com razão isotópica $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,512614 \pm 15$ no espectrômetro de massa TIMS e concentrações de Sm de $6,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e de Nd de $27,31 \mu\text{g g}^{-1}$ com razão isotópica $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,512616 \pm 11$ no espectrômetro de massa ICP-MS. Os resultados foram bastante reprodutíveis tanto para as concentrações de Sm e Nd quanto para a razão isotópica de Nd. Foi obtido no espectrômetro de massa TIMS uma razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,511840 \pm 32$ para o padrão La Jolla e uma razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de $0,511764 \pm 9$ para o padrão interno Nd UFPA (Tabela 9).

Tabela 9 - Resultados das razões isotópicas dos materiais de referência BCR-1, La Jolla e Nd (UFPA) para Sm e Nd, analisados por espectrometria de massa TIMS e ICP-MS.

Padrão	Sm ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Nd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	2σ	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2σ
BCR-1(TIMs)	6,21	27,63	0,13586	0,00103	0,512614	0,000015
BCR-1(ICP)	6,2	27,31	0,137225	0,000181	0,512616	0,000011
La Jolla					0,511840	0,000032
Nd (UFPA)					0,511764	0,000009

CAPÍTULO 4

ARTIGO SOBRE METAIS - Geoquímica Brasiliensis

Distribuição dos metais traços em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém, PA (margem oeste da baía do Guajará e rio Carnapijó).

Elma Costa Oliveira¹, Jean Michel Lafon¹, José Augusto Martins Corrêa¹, Jully Hellen dos Santos Carvalho², Fabiana Ferrari Dias³, Maria Helena Tirolo Taddei³.

¹Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, CP 8608, 66075-110 Belém - PA, Brasil

²Instituto Federal do Maranhão, Estrada de Pacas, Km 4 nº05, Enseada - Campus Pinheiro, MA, 65200 - 000.

³Comissão Nacional de Energia Nuclear, Laboratório de Poços de Caldas, Rod. Poços de Caldas-Andradas km 13, 37701-970 Poços de Caldas - MG, Brasil

Resumo

Um estudo granulométrico, mineralógico e geoquímico dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó foi realizado para contribuir no monitoramento da degradação ambiental gradativa do sistema estuarino da região de Belém, Pará, provocada pelo lançamento de resíduos domésticos e industriais da cidade de Belém. Os sedimentos apresentam homogeneidade mineralógica. A composição textural varia de areia a areia siltica e reflete condições hidrodinâmicas muito altas. Uma datação pelo método ²¹⁰Pb indica uma taxa de sedimentação em torno de 0,7 cm.ano⁻¹ para a margem oeste da baía do Guajará. Os teores de metais traço na fração fina dos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó indicam que ainda não há contribuição antropogênica expressiva nas concentrações de Cu, Cr, Ni e Zn para esses setores do sistema hidrográfico de Belém, porém sugerem um processo incipiente de ação antrópica no caso do Pb. As concentrações trocáveis de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn abaixo do valor de referência *TEL* indicam que os metais não causam efeitos danosos a biota. A comparação com os teores dos mesmos metais nos sedimentos da orla de Belém aponta para uma contribuição maior, nesses últimos, dos efluentes domésticos e rejeitos industriais para Pb e Ni, seguido pelo Cr e praticamente inexistente para o Cu e Zn. O estudo indica que os sedimentos de fundo do rio Carnapijó são adequados para serem utilizados como *background* do sistema estuarino de Belém em estudos futuros de avaliação geoquímica.

Palavras chave: sedimento de fundo, metais traços, estuário.

Abstract

A granulometric, mineralogical and geochemical study was carried out on bottom sediments of the western margin of the Guajará bay and Carnapijo River in order to evaluate the gradual environmental degradation of the estuarine system in the region of Belém, Pará. Sediments display mineralogical homogeneity and their sand to silty sand textural composition reflects very high hydrodynamic conditions. ²¹⁰Pb dating furnished a rate around 0.7 cm.year⁻¹ for the sedimentation at the western margin of Guajará bay. The trace metal contents in the fine fraction indicate that there are no significant anthropogenic contribution for Cu, Cr, Ni and Zn in the sediments from these sectors of the hydrographic system of Belém. However, the Pb contents suggest a weak anthropic action for this metal. The concentrations of Cu, Cr, Ni, Pb and Zn in the exchangeable fraction below the Threshold Effect Level (*TEL*) indicate that the metals do not offer risk to the local biota. Comparison between the studied sediments and those of the riverside of Belém point to a higher contribution in the latter from domestic sewage and industrial waste for Pb and Ni, followed by Cr and virtually nonexistent for Cu and Zn. The study indicates that the sediments of the Carnapijó River are suitable for use as *background* of the estuarine system of Belém in future geochemical studies.

Key words: Bottom sediments, trace metals, estuary.

1. Introdução

A poluição dos sedimentos de fundo por metais traços está intimamente ligada com a poluição das águas e tem origem em diversas fontes, dentre as quais se destacam fontes pontuais (esgotos e efluentes urbanos, rejeitos industriais, etc.) e fontes difusas (aerossóis industriais, cargas difusas urbana e agrícola, etc.). A situação é mais crítica nos ambientes estuarinos em que existem atividades portuárias, depósitos de resíduos industriais e urbanos (Hortellani et al., 2008; Shi et al., 2010; Brady et al., 2014; Chakraborty et al., 2014).

O crescimento urbano, desordenado na região metropolitana de Belém nos últimos anos, tem se refletido diretamente na qualidade das águas e sedimentos do rio Guamá e da baía do Guajará, elementos hidrológicos de maior extensão do sistema hidrográfico desta região. A baía do Guajará vem sofrendo uma degradação ambiental que tem aumentado gradativamente, devido ao acelerado processo de adensamento populacional e industrial do município de Belém, através do lançamento de resíduos líquidos domésticos e industriais, sem um tratamento prévio, provocando danos aos organismos (IDESP, 1990). Por outro lado, os estuários têm geralmente uma intensa hidrodinâmica e consequentemente uma grande capacidade de diluição dos poluentes. A baía do Guajará forma-se na confluência dos rios Acará e Guamá, a oeste da cidade de Belém e prolonga-se até próximo da ilha de Mosqueiro, onde se encontra com a baía do Marajó, que constitui junto com o rio Pará o sistema estuarino do sul na foz do rio Amazonas (sistema estuarino rio Pará - baía do Marajó). Numerosas ilhas e canais compõem a margem esquerda da baía do Guajará, que separa a baía do rio Pará, sendo a maior a ilha das Onças e um conjunto de ilhas menores. A interação entre as correntes fluviais, marés e regime de ondas conferem ao ambiente condições hidrodinâmicas de alta energia (Gregório & Mendes, 2009). A dinâmica das águas, as variações sazonais extremas são fatores importantes que influenciam na concentração do material em suspensão e na complexidade dos processos de sedimentação (Gregório & Mendes, 2009).

A área de estudo inclui a margem ocidental da baía do Guajará entre os paralelos 01°10' - 01°33'S e 48°38' - 48°15'O, englobando as ilhas das Onças, Jararaca, Jararaquinha, Mirim, Paquetá Açu e, a oeste das ilhas, o rio Carnapijó (figura 1). Na região o clima é quente e úmido com chuvas freqüentes pela tarde e noite, principalmente nos quatros primeiros meses do ano, com uma umidade do ar com média anual em torno de 87%. A área se caracteriza por unidades geológicas dos períodos Neógeno e Quaternário. Fazem parte deste contexto sedimentos neogênicos da Formação Barreiras, sedimentos Pós-Barreiras do Quaternário e sedimentos holocênicos. Os depósitos da Formação Barreiras são constituídos por sedimentos continentais incluindo argilitos (com estruturas vegetais), arenitos e conglomerados com arenitos ferruginizados pouco consolidados (Rosseti, 2001). A margem leste da baía possui zonas topograficamente mais baixas e os baixos teores de argila nos sedimentos comprovam que a baía do Guajará apresenta um regime hidrodinâmico mais energético (Gregório & Mendes, 2009).

Vários estudos geoquímicos em sedimentos de fundo foram realizados na baía do Guajará e no rio Guamá na região metropolitana de Belém para investigar a acumulação de metais pesados. O estudo da distribuição dos metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em sedimentos de fundo de diversos setores da margem leste da baía do Guajará, ao longo da orla de Belém indicaram como a principal fonte antropogênica desses metais os canais que drenam o esgoto doméstico *in natura* gerado pela cidade (Carvalho, 2002; Corrêa & Pereira, 2002). Esses resultados confirmaram estudos pioneiros realizados nos canais de drenagem da cidade de Belém (Mazzeo, 1991; Oliveira, 1997), mostrando a influência antropogênica nos sedimentos da baía do Guajará, na orla de Belém.

Em sedimentos de fundo das ilhas que compõem a margem oeste da baía do Guajará, os estudos preliminares da distribuição dos metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn, apresentaram valores similares aqueles encontrados em outras áreas na baía sugerindo uma influência antropogênica para o Pb, Cr e o Ni e nenhuma influência para o Cu e o Zn (Saraiva, 2007). Na margem esquerda do rio Guamá, a sul da cidade os teores de Cu, Cr, Pb e Ni dos sedimentos de fundo diminuem em direção a jusante (Nascimento, 2007; Santos et al., 2012). Essa tendência é mais evidente para o Cr e foi interpretada como resultante do efeito conjugado do fluxo natural do rio com a maré, portanto sem influência antrópica. Na margem direita do rio Guamá os teores destes metais não diferem daqueles encontrados na margem esquerda e apresentam também uma diminuição em direção à baía do Guajará. Entretanto, variações expressivas de teores de metais foram encontradas localmente na margem direita próximo à confluência com o canal que drena o aterro sanitário do Aurá, principal depósito de lixo da região de Belém. Paralelamente, Santos et al., (2012) apresentaram os primeiros dados sobre taxas de sedimentação com valores de $0,7 \text{ cm.ano}^{-1}$ para sedimentos na baía do Guajará e de $0,59$ e $0,56 \text{ cm.ano}^{-1}$ para sedimentos do rio Guamá.

As assinaturas isotópicas de Pb, determinadas em sedimentos de fundo de diversos setores do sistema hidrográfico de Belém, também apontaram para uma influência antropogênica na acumulação deste metal (Moura et al., 2004; Santos et al., 2012).

Em síntese, os teores dos metais obtidos em sedimentos de fundo da baía do Guajará e do rio Guamá mostraram que os valores mais elevados dos metais estão localizados na porção norte da orla de Belém, na margem leste da baía e, localmente, na margem direita do rio Guamá, próximo à desembocadura do canal do Aurá, sugerindo que as fontes antropogênicas dos metais estão ligadas aos canais que conduzem esgoto *in natura* para a baía e para o rio Guamá. Uma investigação mais ampla na baía do Guajará é sem dúvida necessária para verificar qual o nível de contaminação da baía como um todo considerando o forte crescimento populacional. O objetivo deste estudo é realizar uma avaliação da distribuição de metais pesados (Cu, Cr, Ni, Pb e Zn) na margem oeste da baía do Guajará e no rio Carnapijó, uma área mais afastada da influência da cidade de Belém, e avaliar a extensão da influência antropogênica sobre a qualidade dos sedimentos estuarinos.

Em complemento, o estudo visa também caracterizar os sedimentos de fundo em termo granulométrico e mineralógico, sugerir valores de *background* bem como trazer uma nova determinação da taxa de sedimentação para municiar futuros estudos geoquímicos nesses sedimentos.

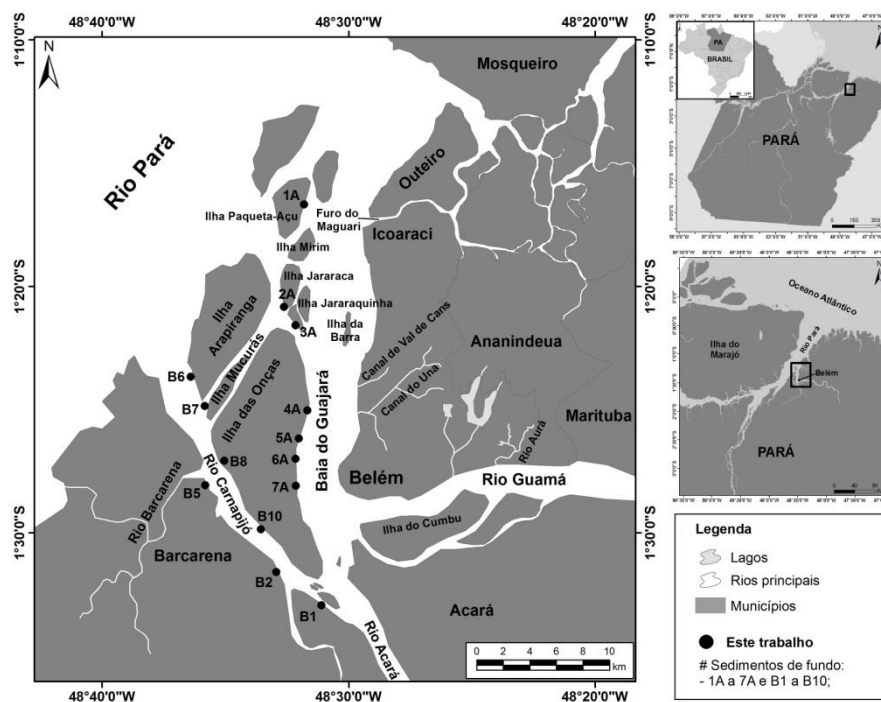


Figura 1- Mapa de localização das áreas estudadas com os pontos amostrados (Pinheiro, 1987, modificado).

2. Materiais e métodos

Foram coletadas 13 amostras de sedimento de fundo com testemunhador tipo *Russian Peat Borer* e uma amostra (amostra B5) com draga de *Petersen* correspondendo respectivamente, aos 10 e 5 cm da camada superficial dos sedimentos de fundo. Sete pontos foram amostrados, na margem oeste da baía do Guajará (amostras 1A a 7A), seis no rio Carnapijó (amostras B2 a B10) e uma amostra (amostra B1) na confluência com os rios Acará, Carnapijó e baía do Guajará. Essas amostras foram armazenadas em saco *zip lock*, posteriormente secas em estufa a 50 °C e desagregadas em gral de ágata. As amostras foram desagregadas e peneiradas a úmido utilizando uma peneira de aço inox de 63 µm (250 mesh) para obter a fração fina (silte + argila) dos sedimentos.

A análise granulométrica da fração total foi realizada com o auxílio de um analisador de tamanho de partículas por difração a laser (Laser Diffraction, SALD 2101 - Shimadzu) no Laboratório de Oceanografia do Instituto de Geociências da UFPA.

A análise mineralógica da fração argila das amostras de sedimento de fundo foi realizada por difração de raios-X pelo método do pó, no Laboratório de Caracterização de Minerais do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando um difratômetro de marca Panalytical, modelo X-PERT PRO MDP (PW 3040/60). As amostras analisadas foram secas em temperatura ambiente (Orientada - OR), submetidas a uma atmosfera de etileno glicol por 24 horas (Glicolada - GL) e aquecidas à 550°C por 1 hora (Aquecida - AQ), seguindo o procedimento proposto por Reynolds & Moore (1992). A identificação dos minerais foi realizada com o auxílio do programa X-PERT Highscore 2.1B.

Para a determinação do percentual de matéria orgânica nos sedimentos, inicialmente foi determinado o carbono orgânico (CO) e realizado um cálculo da matéria orgânica pelo método proposto por Loring & Rantala (1992).

As concentrações total e parcial dos metais, Fe e Al na fração fina foram determinadas em laboratório comercial. O procedimento padrão utilizado para a dissolução total consiste em dissolver 0,25 g de amostra com uma combinação de ácidos concentrados HF-HNO₃-HClO₄-HCl, para posterior análise por espectrometria de massa ICP-MS. Para a concentração parcial (fração trocável) o procedimento padrão consistiu na lixiviação de 0,5 g de amostra com uma combinação de ácidos concentrados na proporção 1:3 de HNO₃-HCl, para posterior análise por espectrometria de massa ICP-MS.

Durante as análises químicas, o procedimento de controle de qualidade analítica deste laboratório incluiu a análise em duplicatas de amostras (amostra 2A) e de material de referência STD OREAS 24P e STD OREAS 45PA (*in house standard*), os limites de detecção das análises totais e parciais dos elementos foram de 0,1 mg kg⁻¹ para Cu, Ni e Pb, de 1 mg kg⁻¹ para Cr e Zn e de 0,01 %peso para Fe e Al. Detalhes sobre os procedimentos estão disponíveis *online* no site do laboratório (www.acmelab.com).

Para estabelecer possíveis associações entre as concentrações totais dos metais traços e com teores de Al, Fe e Matéria orgânica, matrizes de correlação foram calculadas a partir do aplicativo Estatística[®] versão 7.0. A avaliação dos resultados estatísticos foi realizada com base no cálculo dos coeficientes de correlação de Pearson, considerando intervalos para forte correlação ($0,8 \leq R \leq 1$), correlações moderadas ($0,5 \leq R \leq 0,8$) e ausência de correlação ($0 \leq R \leq 0,5$).

Com o intuito de avaliar o nível de contribuição antropogênica dos metais pesados nos sedimentos de fundo das duas áreas alvo, foram avaliados três índices de contaminação, são eles o fator de enriquecimento (Covelli & Fontolan, 1997), fator de contaminação e o índice de geoacumulação. Os valores de *background* escolhidos para o cálculo desses fatores, foram as médias de concentrações de metais dos sedimentos de fundo da margem esquerda do rio Guamá, considerada isenta de influência antrópica (Nascimento, 2007; Santos et al. 2012).

O fator de enriquecimento (FE) foi calculado de acordo com a equação 1, tendo o Al como elemento normalizador (Hortellani et al., 2008):

$$FE = [(Metal/Al(\%))]_{Amostra} / [(Metal/Al (\%)_{background}] \quad (1)$$

Valores de FE inferior a 1,5 - 2 são consideradas contribuições naturais e valores de FE acima desses limites envolvem contribuições antropogênicas (Zhan & Liu, 2002; Feng et al., 2004; Sposito, 2008).

O fator de contaminação (FC) que segundo Hakanson (1980), expressa o nível de contaminação de cada metal no sedimento foi calculado utilizando-se a equação 2:

$$FC = \text{Concentração do metal no sedimento} / \text{background do metal na região} \quad (2)$$

O valor do “*background* do metal” indica a concentração do metal de interesse no sedimento, sem interferência antropogênica. Um valor de $FC < 1$ indica inexistente a baixa contaminação, $1 \leq FC \leq 3$ indica uma contaminação moderada, $3 \leq FC \leq 6$ indica uma considerável contaminação e para $FC > 6$, a contaminação é muito elevada.

O índice de geoacumulação também foi utilizado para determinar o nível de contaminação do sedimento de fundo da área estudada, o índice de geoacumulação (I_{geo}) proposto por Müller (1969), foi calculado utilizando a seguinte equação 3:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1,5 B_n \quad (3)$$

Onde o **Cn** é a concentração medida do elemento ‘n’ no sedimento e **Bn** é o valor do *background* do elemento “n” no sedimento sem interferência antropogênica. O fator 1,5 é introduzido na equação para minimizar as diferenças no *background* devido às variações litológicas. Os níveis do índice de geoacumulação foram estabelecidos na tabela 1:

Tabela 1 - Valores do Índice de Geoacumulação (I_{geo}) e nível de contaminação.

Classe	Índice de Geoacumulação (I_{geo})	Nível de Contaminação
0	$I_{geo} < 0$	Não poluído
1	$0 < I_{geo} < 1$	Não poluído a poluído
2	$1 < I_{geo} < 2$	Moderadamente poluído
3	$2 < I_{geo} < 3$	Moderadamente a fortemente
4	$3 < I_{geo} < 4$	Fortemente poluído
5	$4 < I_{geo} < 5$	Fortemente a extremamente
6	$I_{geo} > 5$	Extremamente poluído

A contaminação dos sedimentos de fundo pode ser quantificada pela avaliação dos índices de contaminação calculados a partir de valores de *background* ou de referência. Entretanto, esses valores não são os mais apropriados na avaliação de riscos ecológicos. Um protocolo canadense estabeleceu dois critérios orientativos de qualidade de ecossistemas aquáticos a partir da quantificação das substâncias químicas em sedimentos de fundo. O primeiro para identificar concentrações abaixo das quais efeitos adversos à biota são improváveis, denominado de *TEL* (*Threshold Effect Level*) e o segundo para concentrações acima das quais efeitos adversos à biota são prováveis de ocorrer, denominado de *PEL* (*Probable Effect Level*). Esse protocolo gerou um guia de qualidade de sedimentos (SQG) como indicadores de qualidade e foi adotado no Brasil em 2004, para a avaliação de qualidade de sedimentos, quando o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) publicou a resolução CONAMA nº 344/2004, que estabeleceu as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras.

Em um ponto da baía do Guajará (ponto 1A - ilha Paquetá Açu) um testemunho foi duplicado para ser destinado à análise geocronológica pelo método ^{210}Pb .

Esse testemunho (amostra 1B) foi retirado do testemunhador e transferido para uma calha de PVC de 50 cm de comprimento e 50 mm de diâmetro. Para a análise de ^{210}Pb foi realizado um fatiamento do testemunho de 3 em 3 cm *in situ* e as fatias foram transferidas para uma marmita de alumínio para posterior secagem e análise. As análises de ^{210}Pb e ^{226}Ra foram realizadas no Laboratório da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN - LAPOC) em Poços de Caldas, MG. As atividades de ^{210}Pb e ^{226}Ra foram determinadas por espectrometria gama, com um Sistema de Espectrometria Gama, de marca Canberra HPGe Modelo GX4519 (eficiência relativa de 45%) e software Genie 2000 (versão 3.1) de análise espectral. Os procedimentos experimentais foram descritos detalhadamente em Cazotti (2003). Para o cálculo da idade e da taxa de acumulação, foi utilizado o modelo CRS (fluxo constante).

3. RESULTADOS

3.1. Análise granulométrica e composição mineralógica da fração argila.

As amostras de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará apresentaram uma característica similar em relação ao baixo teor de argila que não ultrapassa 5,0% (figura 2). As amostras apresentam alto teor de areia (61,4 a 71,5%), porém as amostras localizadas mais a sul da baía, na margem da ilha das Onças (6A e 7A) apresentaram um teor de areia menor que as demais amostras (44,6 e 48,5%).

No rio Carnapijó, as amostras de sedimentos apresentaram uma percentagem de areia similar aos sedimentos da baía (60,2 a 68,1%), porém as amostras B5, B6 e, sobretudo, B2 apresentam maior teor de areia de até 98,9%, bem superior às demais amostras. Excetuando-se a amostra B2, as outras amostras possuem teores de argila similares às amostras da baía.

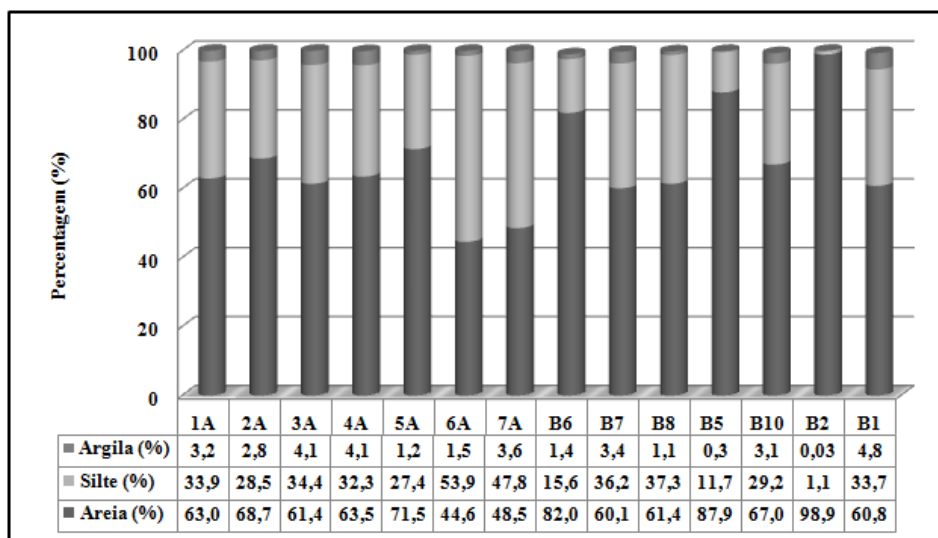


Figura 2 - Distribuição granulométrica dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó.

De acordo com a classificação textural no diagrama de Shepard (1954), as amostras da margem oeste da baía do Guajará apresentaram uma textura arenosa (amostras 1A, 2A, 3A, 4A e 5A) e de areia siltíca para as amostras localizadas mais a sul na baía (amostras 6A e 7A) (figura 3a). No rio Carnapijó, as amostras apresentaram uma textura similar aos sedimentos da baía, com textura arenosa para as amostras B2, B5 e B6 e areia siltíca para as amostras B1, B7, B8 e B10 (figura 3b). Para ambas as áreas os sedimentos revelam um regime hidrodinâmico muito alto (figura 3c e d).

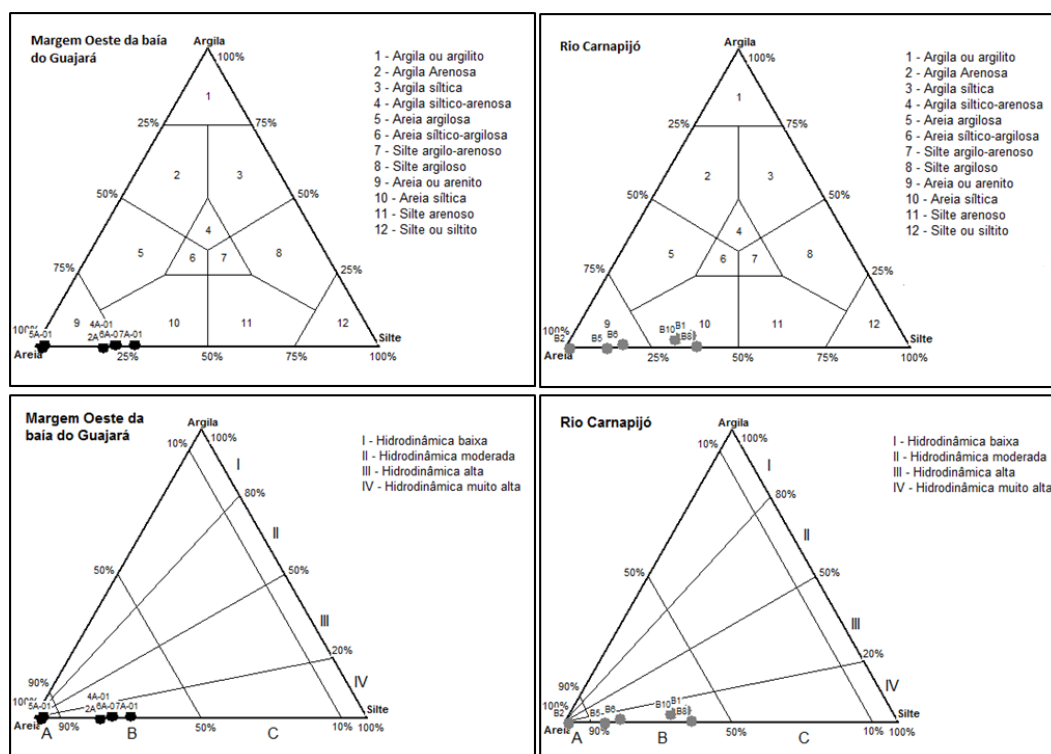


Figura 3 - Classificação textural e regime hidrodinâmico para os sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó. a e b: diagramas de Shepard (1954); c e d: diagramas de Pejrup (1988).

A natureza mineralógica da fração argila das amostras de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará (1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A e 7A) e do rio Carnapijó (B2, B5, B6, B7, B8, B10 e B1) apresentaram semelhança com predominância dos argilominerais caulinita, esmectita e ilita, como exemplificado na figura 4.

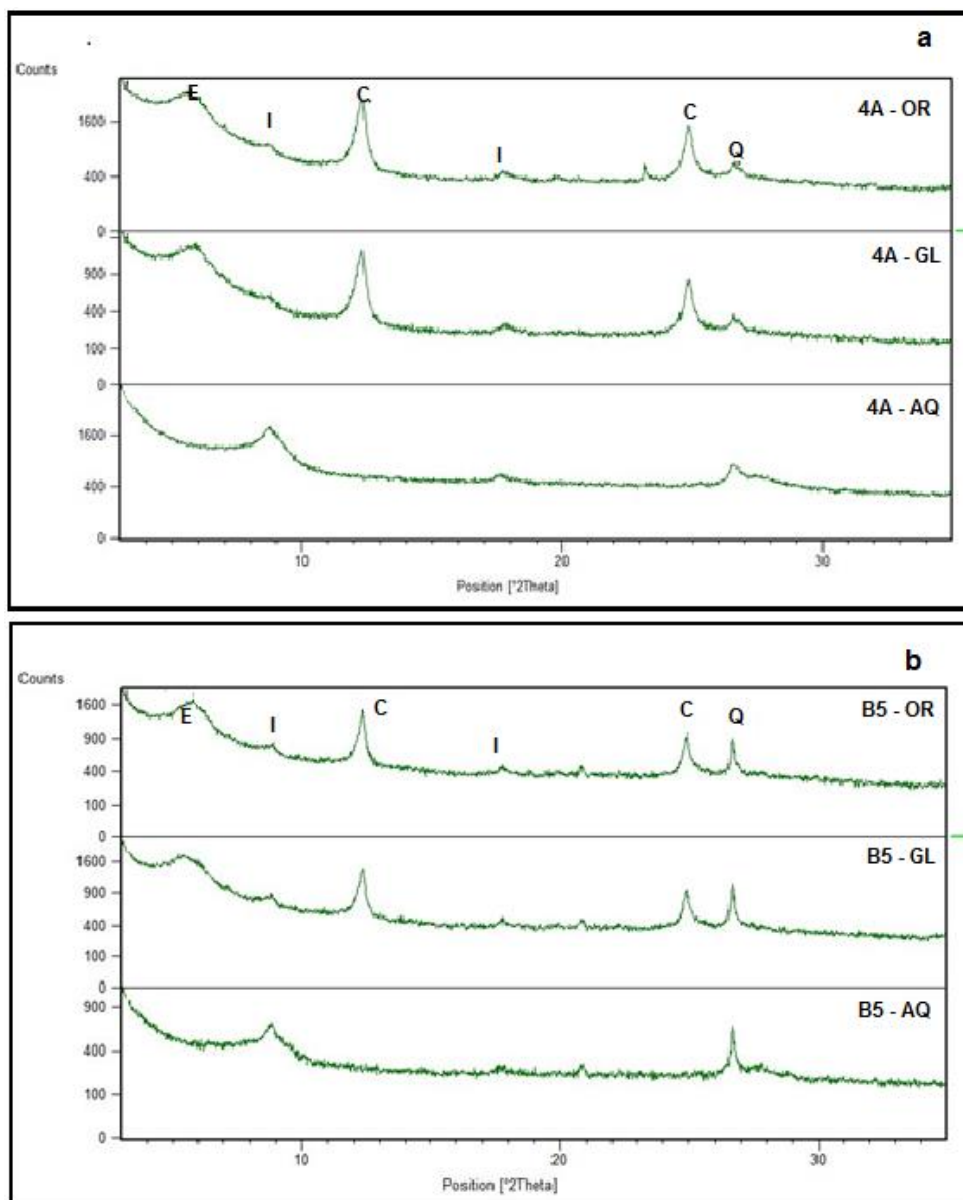


Figura 4 - Difrátogramas de raios X representativos para a fração argila dos sedimentos de fundo. a : margem oeste da baía do Guajará (amostra 4A) e, b: rio Carnapijó (amostra B5). C: (Caulinita), E: (Esmectita), I (Ilita), Q (Quartzo).

3.2. Teores de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, Al, Fe e matéria orgânica

Os resultados das concentrações totais e parciais obtidas para os metais traços e dos teores de Al, Fe e matéria orgânica nas amostras de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó são apresentados junto com os valores médios da baía do Guajará, rio Guamá obtidos em estudos anteriores (tabela 2) e ilustrados na figura 5.

Para os sedimentos da margem oeste da baía do Guajará, as concentrações totais de metais traços são relativamente homogêneas de uma amostra para outra e seguem a mesma ordem de abundância com Zn (valor médio de $69,3 \pm 15,4 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr (valor médio de $55,6 \pm 17,4 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb, Cu e Ni tendo valores médio similares de $25,3 \pm 5,4 \text{ mg kg}^{-1}$, $22,4 \pm 5,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e $19,8 \pm 6,6 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente.

Nos sedimentos do rio Carnapijó, a situação se repete e as concentrações totais de metais traços estão na mesma ordem de grandeza daquelas dos sedimentos da margem oeste da baía. Novamente, Zn apresenta os mais altos teores (valor médio de $65,2 \pm 9,3 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido pelo Cr (valor médio de $51,3 \pm 11,9 \text{ mg kg}^{-1}$) e pelos Ni, Pb e Cu (valores médios de $20,1 \pm 5,6 \text{ mg kg}^{-1}$, $19,6 \pm 3,8 \text{ mg kg}^{-1}$ e $16,5 \pm 3,7 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente). A amostra B1 da confluência com os rios Carnapijó, Acará e baía do Guajará apresentou um comportamento um pouco diferente das outras amostras, com teores mais elevados em todos os metais traços.

As concentrações parciais não apresentam diferenças expressivas para todos os metais traços entre as amostras das duas áreas investigadas. A relação entre abundâncias totais e parciais também não apresentam variações expressivas entre os sedimentos da margem oeste da baía e do rio Carnapijó. Somente as amostras 1A (ilha Paquetá-Açu) e 2A (ilha Jararaca) possuem uma proporção maior de metais traços na fração trocável em relação à concentração total quando comparada às outras amostras da margem oeste da baía. Em todas as amostras, o cromo se destaca com uma concentração parcial representando apenas 40% da concentração total enquanto que para os outros metais traços, a concentração parcial é sempre superior a 60% da concentração total.

O Al e o Fe não apresentaram diferenças significativas entre os sedimentos dos dois setores estudados, com valores médios respectivos de 4,9 e 3,1% para os sedimentos da margem oeste da baía do Guajará e de 4,3 e 3,2% para os sedimentos do rio Carnapijó. Novamente, a amostra da confluência com o rio Acará (amostra B1) apresentou os maiores valores para esses elementos (7,1 e 6,0%).

A matéria orgânica apresentou valor médio na margem oeste da baía do Guajará de 3,9 %-peso, com maiores teores as amostras 2A e 6A com 5,2 e 5 %-peso. No rio Carnapijó foi encontrada uma abundância média de 1 %-peso, com teores máximos e mínimos de 1,5 e 0,8 %-peso para as amostras B1 e B5, valor bem mais baixo que o obtido nos sedimentos da baía (tabela 2).

Tabela 2 - Concentrações totais (tot.) e parciais (tr.) de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn (mg kg⁻¹), totais de Al, Fe e de matéria orgânica (M.O.) (%-peso) determinadas na fração fina dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e no rio Carnapijó, junto com valores de sedimentos de fundo obtidos em estudos anteriores na baía do Guajará e no rio Guamá na região de Belém. Valores de *TEL* e *PEL* (CONAMA, 2012) e do material de referência são também apresentados.

Amostra	Cu _{tot.}	Cu _{tr.}	Cr _{tot.}	Cr _{tr.}	Ni _{tot.}	Ni _{tr.}	Pb _{tot.}	Pb _{tr.}	Zn _{tot.}	Zn _{tr.}	Al	Fe	M.O.
<i>Margem Oeste da baía do Guajará</i>													
1A (Ilha Paquetá Açu)	24,2	15,2	54	20	22,1	18,0	27,3	21,4	82	67	5,0	3,7	3,0
2A (Ilha Jararaca)	19,3	14,6	53	26	18,6	15,3	25,6	n.d.	67	n.d.	4,4	3,2	5,2
2A (Ilha Jararaca)*	20,4	n.d.	52	n.d.	20,2	n.d.	22,8	n.d.	68	n.d.	4,9	3,0	n.d.
3A (Ilha Jararaquinha)	14,1	6,9	39	16	12,9	9,8	19,1	11,9	52	37	3,6	2,1	2,3
4A (Ilha das Onças)	24,7	15,4	73	27	26,2	14,3	29,4	16,6	79	49	7,0	3,4	5,0
5A (Ilha das Onças)	24,9	12,3	61	21	20,4	10,9	26,2	18,1	72	44	4,8	3,5	1,8
6A (Ilha das Onças)	31,0	18,5	79	29	28,4	14,9	32,4	18,5	87	56	6,8	4,0	5,1
7A (Ilha das Onças)	18,3	10,6	30	13	10,2	6,3	17,1	9,9	46	31	2,9	1,7	4,5
Média	22,4	13,4	55,6	21,7	19,8	12,8	25,3	16,1	69,3	47,3	4,9	3,1	3,9
Desvio padrão	5,5	3,8	17,4	5,9	6,6	4,0	5,4	4,3	15,4	13,0	1,5	0,8	1,4
Valor Máximo	31,0	18,5	79,0	29,0	28,4	18,0	32,4	21,4	87,0	67,0	7,0	4,0	5,2
Valor Mínimo	14,1	6,9	30,0	13,0	10,2	6,3	17,1	9,9	46,0	31,0	2,9	1,7	1,8
<i>Rio Carnapijó</i>													
B6 (Ilha Arapiranga)	13,2	8,3	43	18	16,1	10,1	15,6	11,0	51	42	3,8	2,8	0,9
B7 (Ilha Mucurás)	17,6	11,9	60	24	22,8	15,2	22	16,3	68	56	4,9	3,5	1,3
B8 (Ilha das Onças)	22,5	15,6	70	26	29,2	16,9	23,6	16,8	78	55	6,3	4,2	1,0
B5 (Confluência com rio Barcarena)	12,6	7,3	37	13	13,2	7,9	14,3	9,2	59	44	3,0	2,3	0,8
B10 (Ilha das Onças)	15,2	9,8	49	21	19,8	11,4	19,9	12,8	70	47	4,4	3,1	1,0
B2 (Margem oeste)	17,8	10,7	49	21	19,4	11,9	22,2	14,9	65	45	3,6	3,4	1,2
Média	16,5	10,6	51,3	20,5	20,1	12,2	19,6	13,5	65,2	48,2	4,3	3,2	1,0
Desvio padrão	3,7	3,0	11,9	4,6	5,6	3,3	3,8	3,0	9,3	5,9	1,2	0,6	0,2
Valor Máximo	22,5	15,6	70	26	29,2	16,9	23,6	16,8	78	56	6,3	4,2	1,3
Valor Mínimo	12,6	7,3	37	13	13,2	7,9	14,3	9,2	51	42	3,0	2,3	0,8
B1(Confluência com rio Acará)	29	21,6	84	37	32,1	17,3	26,1	19,7	85	60	7,1	6,0	1,5
<i>Material de referência e limites de detecção</i>													
STD OREAS 24P	59,9	--	217	--	146,7	--	3,9	--	131	--	7,8	7,9	--
STD OREAS 45PA	--	613,4	--	897	--	299,9	--	19	--	131	--	--	--
LD (mg kg ⁻¹)	0,1	0,1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	1	1	0,01	0,01	--
<i>Margem Leste da baía do Guajará</i>													
Norte e Sul do Canal do Una ¹	16	--	65,5	--	38,8	--	38,3	--	74	--	n.d.	3,2	1,9
Entre o Canal do Una e Icoaraci ²	16	--	66	--	24	--	59	--	70	--	n.d.	3,7	2,6
<i>Margem Oeste da baía do Guajará</i>													
Região das Ilhas ³	18	--	59,7	--	19,3	--	33,3	--	73,7	--	6,2	3,6	1,9
<i>Rio Guamá</i>													
Margem Esquerda ⁴	12	--	45	--	16	--	18	--	52	--	4,4	2,5	8,2
Margem Direita ⁴	13	--	43	--	16	--	16	--	46	--	4,5	2,5	9,3
TEL	35,7		37,3		18		35		123				
PEL	197		90		35,9		91,3		315				

n.d.: não determinado, * = duplicata, LD: limite de detecção, 1. Corrêa & Pereira (2002), 2. Carvalho (2002), 3. Saraiva (2007), 4. Nascimento (2007).

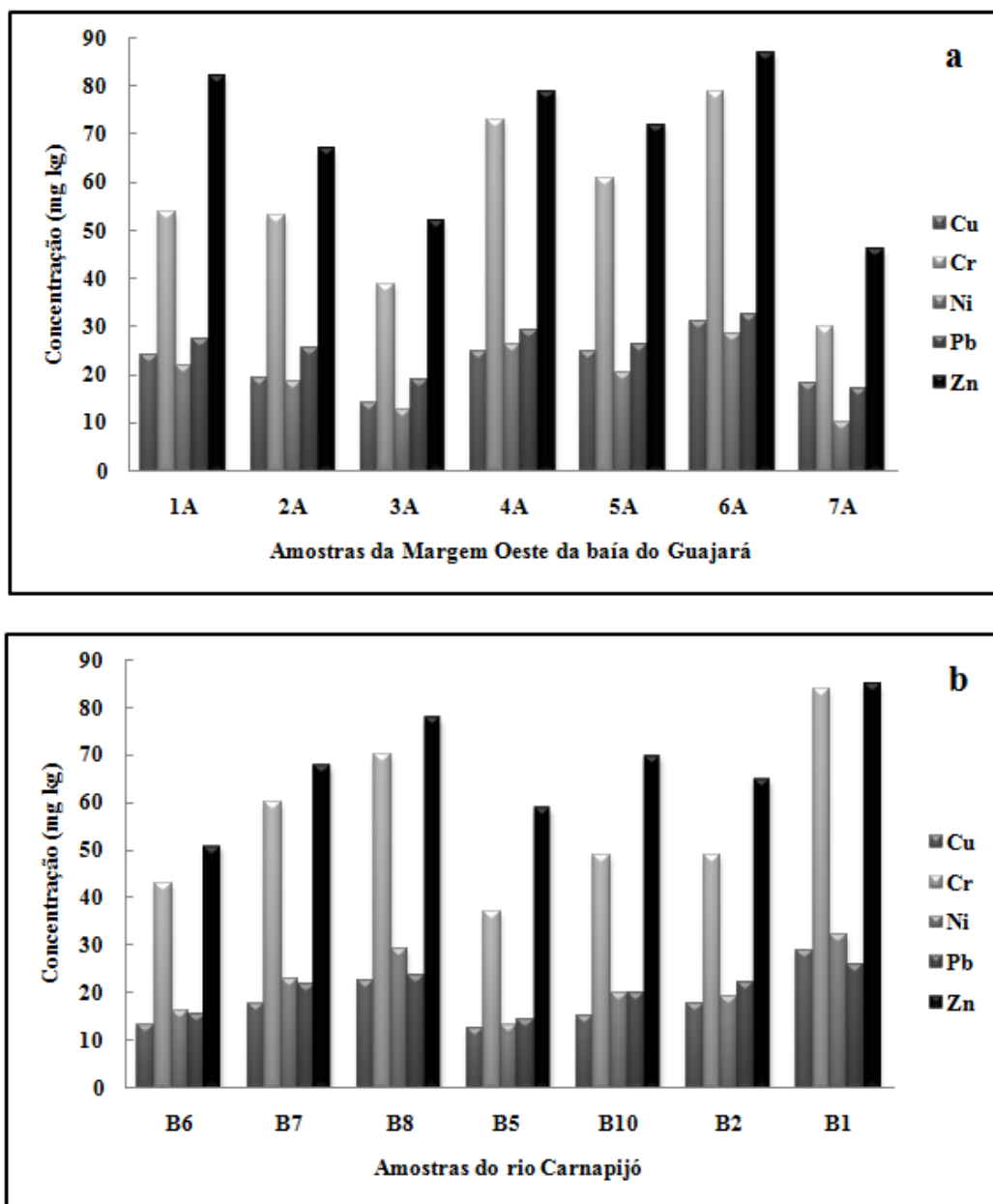


Figura 5 - Concentrações totais de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará (a) e rio Carnapijó (b).

Na margem oeste da baía do Guajará, os metais traços apresentaram excelentes correlações entre eles variando de 0,87 a 0,99, assim como com o Al e o Fe (tabela 3). Por outro lado, os metais traços não apresentaram nenhuma correlação com a matéria orgânica. No rio Carnapijó observa-se uma forte correlação entre os metais traços e dos metais traços com o Al e Fe. A matéria orgânica apresentou uma correlação moderada à forte com os metais pesados (tabela 4).

Tabela 3 - Valores de correlação dos metais pesados dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará com Al, Fe e matéria orgânica (M.O.).

	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Al	Fe	M.O.
Pb	1,00							
Cu	0,90	1,00						
Ni	0,99	0,89	1,00					
Cr	0,99	0,87	0,98	1,00				
Zn	0,97	0,88	0,97	0,91	1,00			
Al	0,93	0,82	0,97	0,95	0,96	1,00		
Fe	0,96	0,85	0,97	0,97	0,88	0,81	1,00	
M.O.	0,33	0,26	0,30	0,31	0,19	0,39	0,12	1,00

Tabela 4 - Valores de correlação dos metais pesados dos sedimentos de fundo do rio Carnapijó com Al, Fe e matéria orgânica (M.O.).

	Pb	Cu	Ni	Cr	Zn	Al	Fe	M.O.
Pb	1,00							
Cu	0,90	1,00						
Ni	0,92	0,96	1,00					
Cr	0,90	0,97	0,99	1,00				
Zn	0,89	0,91	0,92	0,91	1,00			
Al	0,84	0,93	0,98	0,90	0,89	1,00		
Fe	0,88	0,99	0,94	0,98	0,87	0,92	1,00	
M.O.	0,62	0,85	0,82	0,86	0,73	0,63	0,80	1,00

Os valores do fator de enriquecimento (FE) encontrados nos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó ficaram abaixo de 2,0 em ambas as áreas, excetuando a amostra 7A que apresentou um valor de 2,2 para o Cu, como mostra a tabela 5. Os valores obtidos para o fator de contaminação (FC) ficaram respectivamente entre 0,6 e 2,5 e 0,8 a 2,3 para os sedimentos da margem oeste da baía e do rio Carnapijó, com maiores valores para o Cu e o Ni. O índice de geoacumulação, por sua vez, foi sempre menor que 1 em todas as amostras das duas áreas.

Tabela 5 - Fator de enriquecimento (FE), fator de contaminação (FC) e índice de geoacumulação (Igeo) para o Cu, Cr, Ni, Pb e Zn nos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó.

Amostra	Cu			Cr			Ni			Pb			Zn		
	FE	FC	Igeo	FE	FC	Igeo	FE	FC	Igeo	FE	FC	Igeo	FE	FC	Igeo
<i>Margem Oeste da baía do Guajará</i>															
1A	1,7	2,0	<1	1,1	1,2	<1	1,2	1,3	<1	1,5	1,5	<1	1,6	1,6	<1
2A	1,5	1,6	<1	1,2	1,2	<1	1,1	1,1	<1	1,6	1,4	<1	1,4	1,3	<1
3A	1,4	1,1	<1	1,1	0,9	<1	1,0	0,8	<1	1,4	1,1	<1	1,4	1,0	<1
4A	1,2	2,0	<1	1,0	1,6	<1	1,0	1,6	<1	1,1	1,6	<1	1,1	1,5	<1
5A	1,8	2,0	<1	1,2	1,4	<1	1,1	1,2	<1	1,5	1,4	<1	1,4	1,4	<1
6A	1,6	2,5	<1	1,1	1,8	<1	1,1	1,7	<1	1,3	1,8	<1	1,2	1,7	<1
7A	2,2	1,5	<1	1,0	0,7	<1	0,9	0,6	<1	1,6	0,9	<1	1,5	0,9	<1
<i>Rio Carnapijó</i>															
B6	1,2	1,0	<1	1,1	0,8	<1	1,1	0,8	<1	1,1	0,8	<1	1,3	1,2	<1
B7	1,3	1,2	<1	1,2	1,1	<1	1,2	1,9	<1	1,2	1,1	<1	1,3	1,4	<1
B8	1,3	1,4	<1	1,1	1,1	<1	1,2	1,2	<1	1,0	1,2	<1	1,2	1,3	<1
B5	1,5	1,8	<1	1,2	1,6	<1	1,2	1,8	<1	1,3	1,3	<1	1,9	1,5	<1
B10	1,2	2,3	<1	1,1	1,9	<1	1,2	1,9	<1	1,2	1,4	<1	1,5	1,7	<1
B2	1,8	1,4	<1	1,3	1,3	<1	1,4	2,2	<1	1,7	1,2	<1	1,7	1,3	<1
B1	1,4	1,1	<1	1,1	1,0	<1	1,2	1,6	<1	1,0	0,9	<1	1,1	1,0	<1

3.3. Análise geocronológica de ^{210}Pb

A análise geocronológica pelo método ^{210}Pb de fatias de testemunho de sedimento de fundo da ilha Paquetá Açu (1B) permitiu determinar taxa de sedimentação de $0,7 \text{ cm.ano}^{-1}$ com um registro de 47 anos (tabela 6). Como o testemunho foi coletado em março de 2009, o registro começa no ano de 1962, quando a cidade de Belém tinha uma população em torno de 360.000,00 habitantes (Penteado, 1968).

Tabela 6 - Resultado do ^{210}Pb do testemunho de sedimento da margem oeste da baía do Guajará (amostra 1B - ilha Paquetá Açu) com as respectivas profundidades corrigidas, $\text{Ln } ^{210}\text{Pb}$, idades.

Amostra	Profundidade corrigida (cm)	$\text{Ln } ^{210}\text{Pb}$	Idade (anos)	Data
1B (ilha Paquetá Açu)	2,66	3,434	4	2005
	4,64	3,496	7	2002
	6,75	3,434	10	1999
	13,96	3,178	20	1989
	24,23	3,091	35	1974
	30,14	0,693	43	1966
	33,14	3,295	47	1962

4. Discussão

4.1 - Características dos sedimentos e taxa de sedimentação

Os sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e no rio Carnapijó apresentaram variação de arenosos a areia siltíca. Essa granulação reflete condições hidrodinâmicas muito altas indicando que estes sedimentos sofrem ação direta das correntes fluviais e de maré, possibilitando também a atuação de processos erosivos. Na fração argila de todas as amostras houve a predominância dos argilominerais esmectita, illita e caulinita em ambos os setores, corroborando trabalhos anteriores e demonstrando certa homogeneidade mineralógica dos sedimentos desse setor do sistema estuarino rio Pará - baía do Marajó (Corrêa & Pereira, 2000; Santos et al., 2012).

A taxa de sedimentação de $0,7 \text{ cm.ano}^{-1}$ com um registro de 47 anos determinada para o testemunho de sedimento de fundo da ilha Paquetá Açu (1B) na porção norte da margem oeste da baía do Guajará confirma a taxa de $0,7 \text{ cm.ano}^{-1}$ com registro histórico de 43 anos, encontrada um pouco mais a sul para sedimentos de fundo da ilha Jararaquinha (Santos et al., 2012). Essa semelhança indica uma homogeneidade das taxas de sedimentação na margem oeste da baía do Guajará. Essa taxa de sedimentação é superior a taxa de sedimentação do rio Guamá, para o qual valores de $0,59$ e de $0,56 \text{ cm.ano}^{-1}$ foram determinados (Santos et al., 2012), retratando as diferenças de regime hidrodinâmico entre esses dois corpos d'água do sistema hidrográfico de Belém. Essas taxas estão dentro da faixa de valores encontrados em outros estuários de rios brasileiros (Lima et al., 2011; Nery & Bonotto, 2011).

4.2 - Comportamento dos metais

A excelente correlação observada nas matrizes de correlação entre todos os metais traços e os elementos Al e Fe nos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará e no rio Carnapijó possibilita sugerir que esses metais estão associados aos argilominerais e aos óxidos e hidróxidos de ferro. Essa correlação é freqüentemente encontrada em sedimentos estuarinos (Jesus et al., 2004; Hortellani et al., 2008) e já foi observado para os sedimentos do rio Guamá (Nascimento, 2007; Santos et al., 2012). No gráfico de distribuição dos metais traços (figura 5), percebe-se que os intervalos das concentrações dos metais na margem oeste da baía do Guajará são próximos aos do rio Carnapijó, mostrando que os sedimentos se comportam de forma similar nos dois setores. Os metais traços mostraram a mesma seqüência de abundância nos sedimentos das duas áreas alvo, retratando as similaridades granulométricas e mineralógicas desses sedimentos.

Em relação à matéria orgânica e distribuição de metais traços, os sedimentos das duas áreas mostraram um comportamento distinto. Na margem oeste da baía do Guajará, os metais traços estudados não apresentaram correlação com a matéria orgânica, o que pode ser explicado pelo fato de que a eficiência da matéria orgânica em adsorver compostos químicos depende basicamente de suas propriedades complexantes (Lima et al., 2004).

Possivelmente, a matéria orgânica existente na maioria dos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará, não possui propriedades complexantes satisfatórias de modo a fixar os metais. A deficiência desses grupos funcionais complexantes pode ser causada por restos de vegetação e detritos animais, com baixas capacidades de adsorção dos metais justificando assim a ausência de correlação. No rio Carnapijó, a boa correlação entre matéria orgânica e os metais traços indica que nessa área, a matéria orgânica pode ter contribuído para a acumulação dos metais traços nos sedimentos, junto com os alumino-silicatos e os óxidos e hidróxidos de Fe, apesar de ser bem menos abundante do que nos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará. A amostra da confluência com o rio Acará apresentou as maiores concentrações para todos os metais traços, provavelmente ligadas aos altos teores de Fe, Al.

4.3 - Avaliação da contribuição antropogênica

Apesar de que os teores de metais dos sedimentos do rio Carnapijó e da margem oeste da baía do Guajará variaram em intervalos similares para todos os metais, os valores médios são levemente mais elevados para os sedimentos da margem oeste da baía. Esses teores médios ocupam uma posição intermediária entre os valores médios dos sedimentos do rio Guamá (margem esquerda) e da orla de Belém (figura 6). Esse posicionamento sugere a existência de uma contribuição antropogênica na margem oeste e no rio Carnapijó, porém os intervalos de concentração para a maioria dos metais traços nesses dois ambientes se superpõem aos valores médios encontrados tanto na orla de Belém quanto na margem esquerda do rio Guamá, inviabilizando concluir a respeito dessa contribuição antropogênica.

Os valores médios obtidos na baía e no rio Carnapijó para Cu e Zn foram próximos aos encontrados na porção norte da orla de Belém por Corrêa & Pereira (2002) e Carvalho (2002). As maiores diferenças foram encontradas para o Ni e o Pb. O valor médio do Ni encontrado tanto na margem oeste da baía quanto no rio Carnapijó ($\text{Ni} \approx 20 \text{ mg kg}^{-1}$) está próximo ao valor de 24 mg kg^{-1} de Carvalho (2002), porém bem abaixo do valor médio de 59 mg kg^{-1} de Corrêa & Pereira (2002). No caso do Pb, os valores de $20 - 25 \text{ mg kg}^{-1}$ são bem inferiores aos valores de $38,3 - 59 \text{ mg kg}^{-1}$ da porção norte da orla de Belém.

Para os sedimentos da margem oeste da baía do Guajará, os dados obtidos nesse estudo não diferem daqueles anteriormente obtidos por Saraiva (2007) para o mesmo setor da baía, excetuando-se o Pb que acusou uma diferença de teor um pouco maior, sendo mais elevado nas amostras de Saraiva (2007) (tabela 2). Essa diferença pode ser ligada à diferença na coleta das amostras. Enquanto nesse trabalho as amostras correspondem a uma espessura de 10 cm, as amostras processadas por Saraiva (2007) foram coletadas com draga de *Petersen* e correspondem apenas aos 5 cm superficiais dos sedimentos.

Os valores obtidos para o fator de enriquecimento, fator de contaminação e índice de geoacumulação em ambos os setores para os metais traços Cu, Cr, Pb, Ni, Zn indicam que as concentrações retratam contribuições naturais para esses elementos. Esses resultados sugerem que não há registro de uma contribuição antropogênica expressiva em metais traços na baía como um todo ao longo dos últimos 16-18 anos, tempo ao que correspondem os 10 cm de testemunho analisados, e que a contaminação se restringe à orla de Belém sob influência direta dos canais de drenagem que recebem os esgotos domésticos *in natura* e rejeitos industriais da cidade. A comparação dos teores de metais traços indica que a contaminação na orla de Belém é maior para os elementos Pb e Ni, seguido pelo Cr e praticamente inexistente para o Cu e Zn.

No caso específico do Pb, o maior despejo na orla de Belém poderia provocar uma incipiente contribuição antropogênica em escala da baía, favorecida pela hidrodinâmica das correntes de maré e fluviais que favorece o transporte do material em suspensão da margem leste para a margem oeste (Gregório e Mendes, 2009; Santos et al., 2012; Oliveira et al., Submetido). Essa incipiente contribuição antropogênica poderia explicar (1) os teores mais altos de Pb na margem oeste da baía em relação ao rio Carnapijó e (2) as assinaturas isotópicas de Pb menos radiogênicas que aquela do Pb natural (geogênico) encontradas para os sedimentos da margem oeste da baía (Santos et al., 2012; Oliveira et al., Submetido).

As concentrações trocáveis de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn de todas as amostras de sedimentos da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó apresentaram valores abaixo do valor de referência *TEL* (tabela 2). Esses resultados mostram que os teores não causam efeitos danosos a biota, nesses setores do sistema estuarino de Belém.

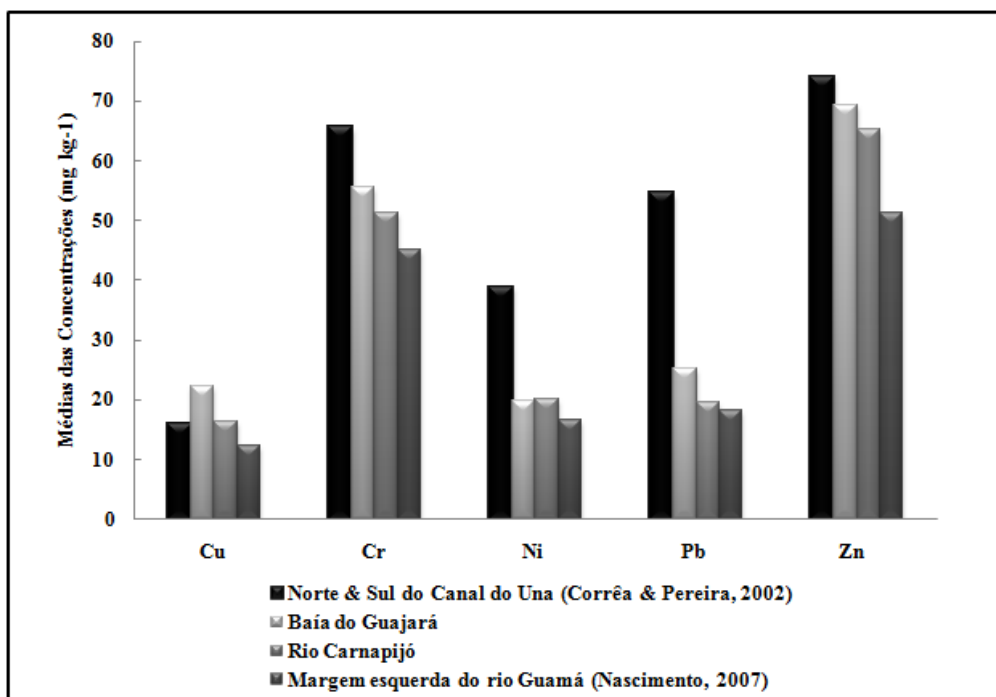


Figura 6 - Valores médios das concentrações totais de Cu, Cr, Ni, Pb, Zn dos sedimentos de fundo do sistema hidrográfico de Belém, na margem leste da baía do Guajará, a norte e sul do canal do Una (Corrêa & Pereira, 2002), na margem oeste da baía do Guajará (este trabalho), no rio Carnapijô (este trabalho) e na margem esquerda do rio Guamá (Nascimento, 2007).

4.4 - Níveis de background

A escolha adequada do valor de *background* para a determinação dos índices de contaminação em sedimentos de fundo é um ponto crítico, sobretudo em área ainda pouco impactada e/ou em área estuarina que constitui um contexto hidrodinâmico complexo (Rodrigues & Júnior, 2009). O sistema hidrográfico de Belém se encaixa em ambas as situações. Para o chumbo, foi proposto um valor de $18,1 \pm 1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ como o *background*, com base em composição isotópica de Pb dos sedimentos da margem esquerda do rio Guamá, considerados isento de qualquer contribuição antropogênica (Santos et al., 2012). Diferentemente dos outros metais traços, as assinaturas isotópicas do Pb de proveniências antropogênica e geogênica são geralmente distintas, podendo, portanto, serem utilizadas como traçador de fontes de contaminação deste metal mesmo quando as concentrações não indicam nenhum aumento quantificável (Komarék et al., 2008; Kylander et al., 2010; Bird, 2011). Os resultados obtidos neste trabalho para o Pb e os outros metais traços Cu, Cr, Ni e Zn, junto com os dados publicados anteriormente nos diversos setores do sistema hidrográfico de Belém indicam que os teores mais baixos para esses metais traços são encontrados na margem esquerda do rio Guamá (tabela 2; figura 6). Dessa forma, é possível considerar que esses sedimentos possam também ser usados como *background* para os outros metais traços. O estudo isotópico de Pb dos sedimentos de fundo do rio Carnapijô apresentou resultados similares aqueles da margem esquerda do rio Guamá (Oliveira et al., Submetido).

Sendo assim, os dados geoquímicos apresentados neste trabalho e a localização mais afastada da cidade de Belém indicam que os sedimentos do rio Carnapijó poderiam também ser considerados como adequados para o *background* do sistema estuarino de Belém em estudos futuros.

5. Conclusão

O estudo das características granulométricas dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía de Guajará e do rio Carnapijó indica que os sedimentos variam de arenosos a areia siltica, refletindo condições hidrodinâmicas muito altas pela ação direta das correntes fluviais e de maré. Os sedimentos apresentam homogeneidade mineralógica e as taxas de sedimentação são similares ao longo da margem oeste da baía em torno de $0,7 \text{ cm.ano}^{-1}$, de acordo com as datações pelo método de ^{210}Pb .

As concentrações dos metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn na margem oeste da baía do Guajará variam em intervalos próximos aos do rio Carnapijó. Os teores de metais traços indicam que não há evidência de contribuição antropogênica na margem oeste da baía e o rio Carnapijó, porém sugerem um processo incipiente de ação antrópica no caso do Pb.

As concentrações trocáveis apresentaram valores sistematicamente abaixo do valor de referência *TEL*, portanto, mostram que os metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn não estão causando efeitos danosos a biota, nesses setores do sistema estuarino de Belém.

A comparação com os teores dos mesmos metais nos sedimentos da orla de Belém aponta para uma contribuição maior para os elementos Pb e Ni, seguido pelo Cr e praticamente inexistente para o Cu e Zn dos efluentes domésticos e rejeitos industriais da cidade de Belém. Por fim, o estudo indica que os teores dos metais traços dos sedimentos de fundo do rio Carnapijó são adequados para serem utilizados como *background* em futuros estudos geoquímico para monitoramento ambiental do sistema estuarino da região de Belém.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de pesquisa concedida a ECO, JML e JHSC e pelo apoio financeiro dos projetos CNPq Universal (472.146/2008-4 e 485.539/2012-8). Os autores são gratos a equipe de técnicos dos laboratórios de Oceanografia, Difração de raios-X, Análises Química e Sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA), para a obtenção dos dados granulométricos, mineralógicos e geoquímicos. Além disso, os autores agradecem os dois revisores anônimos pelas valiosas sugestões e críticas construtivas.

Referências

- ACME Laboratories Ltd. Disponível em: http://acmelab.com./pdfs/Acme_Price_Brochure.pdf, Acesso em Abril de 2009.
- Brady, J.P.; Ayoko, G.A.; Martens, W.N.; Goonetilleke, A. 2014. Enrichment, distribution and sources of heavy metals in the sediments of Deception Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*. **81**: 248 - 255.
- Bird, G. 2011. Provenancing anthropogenic Pb within the fluvial environment: Developments and challenges in the use of Pb isotopes. *Environment International*. **37**: 802 - 819.
- Carvalho, Z.L. 2002. Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo nas proximidades do distrito de Icoaraci - PA. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências. UFPA. 84p.
- Chakraborty, P.; Ramteke, D.; Chakraborty, S.; Nath, B. N. 2014. Changes in metal contamination levels in estuarine sediments around India – An assessment. *Marine Pollution Bulletin*. **78**:15 – 25.
- Corrêa, J.A.M.; Pereira, K.R. 2002. Estudo da dispersão de metais pesados em sedimentos da orla de Belém. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Série Ciências da Terra*. **14**: 79 - 101.
- Cazotti, R. I. 2003. Geocronologia de sedimentos recentes com ^{210}Pb : Metodologia e critérios para sua aplicação em Lagos e Represas. Tese de Doutorado. Centro de Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos. 129p.
- Covelli, S., Fontolan, G. 1997. Application of a normalization procedure indetermining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*. **30**:34 – 45.
- CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 2012. Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 a janeiro de 2012. Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA. DF.
- Feng, H., Han, X., Zhang, W., Yu, L. 2004. A preliminary study of heavy metal contamination in yangtze river intertidal zone due to urbanization. *Marine Pollution Bulletin*. **49**:910 - 915.
- Gregório, A.M.S.; Mendes, A.S. 2009. Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Pará River estuary (Guajará Bay, Amazon). *Continental Shelf Research*. **29**: 609 - 618.
- Hortellani, M.A., Sarkis, J.E.S.; Abessa, D.M.S.; Sousa, E.C.P.M. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos - São Vicente. *Química Nova*. **31**(1):10 - 19.
- Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Research*. **14**(8):975-1001.
- IDESP. 1990. Um estudo Ambiental do estuário Guajará. (Relatório de Pesquisa, 17) 154p.
- Jesus, H.C.; Costa, E.A.; Mendonça, A.S.F.; Zandonade, E. 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. *Química Nova*. **27**(3): 378-386.
- Komarék, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevic, M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*. **34**:562 – 577.
- Kylander, M.E., Klaminder, J., Bindler, R., Weiss, D.J. 2010. Natural lead isotope variations in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*. **1-2**:44 - 53.
- Lima, E.A.R.; Siqueira, G.W.; Lima, W.N., Mendes, A.S. 2004. Aplicação da técnica de infravermelho na identificação e caracterização da matéria orgânica nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas. *Geochimica Brasiliensis*. **18**(1): 46-53.
- Lima G.M.P.; Vilas Boas, G.S.; Costa, A.B.; Argollo, R.M. 2011. Taxas de sedimentação recentes provenientes dos métodos Cs^{137} e Pb^{210} e estimativa de preenchimento do estuário Jacuípe, Bahia, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. **41**(1): 44-55.
- Loring, D.M.; Rantala, R.T.T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Review*. **32**: 235-283.
- Mazzeo, T.E. 1991. Avaliação ambiental das vias de drenagem da região metropolitana de Belém quanto à distribuição dos elementos Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn. Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará. 141p.
- Moura, C.A.V., Gaudette, H.E., Carvalho, M.C., Morales, G.P. 2004. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). *Terrae*. **1**(1):16-25.
- Müller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Journal Geology*. **2**:108 - 118.
- Nascimento, S.M. 2007. Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual e da concentração de metais pesados em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém-Pará). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 103p.
- Nery, J.R.C.; Bonotto, D.M. 2011. ^{210}Pb and composition data of near-surface sediments and interstitial waters evidencing anthropogenic inputs in Amazon River mouth, Macapá, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*. **102**:348 - 362.
- Oliveira, E.C.; Lafon, J.M.; Corrêa, J.A.M.; Carvalho, J.H. (submitted). Distribution and isotopic composition of lead in bottom sediment from the hydrographic system in Belém, Pará (Western bank of Guajará Bay and Carnapijó River).
- Oliveira, A.H.P. 1997. Metais pesados nos arredores de depósitos de lixo de Belém, PA. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 124p.

- Pejrup, M. 1988. The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach. In: Boer, P. L.; Van Gelder, A.; Nio, S. D. (Eds.). Tide-influenced Sedimentary Environments and Facies. D. Reidel, Dordrecht. 289 – 300p.
- Penteado, A.R. 1968. Belém do Pará: estudo de cartografia urbana. Vol. 1. Coleção Amazônica, Série José Veríssimo. Universidade Federal do Pará.
- Pinheiro, R.V.L. 1987. Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará- Belém (PA). Centro de Geociências, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará. 179p.
- Reynolds, R.C.; Moore, D.M. 1992. X-ray diffraction and the analysis of clay minerals, Oxford University Press: New York, 332p.
- Rodrigues, A.S.L.; Júnior, H.A.N. 2009. Valores de *background* geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. Revista escola de Minas, Ouro Preto. **61**(2):155 – 165.
- Rosseti, D.F. 2001. Late Cenozoic sedimentary Evolution in northeastern Pará, Brazil, Within the Context of Sea level Changes. *Journal of South American Earth Sciences*. **14**: 77- 89.
- Santos, S.N., Lafon, J. M., Corrêa, J.A.M., Babinski, M., Dias, F.F. ,Taddei, M.H.T. 2012. Distribuição e assinatura de Pb em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém-Pará). *Química Nova*. **35**(2):249 - 256.
- Saraiva, A.L.L., 2007. Estudo sedimentológico e geoquímico em sedimentos de fundo da baía do Guajará - Belém (PA). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará. 122p.
- Shepard, F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*. **24**:151 - 158.
- Shi,Q.; Leipe, T.; Rueckert, P.; Di, Z.; Harff, J. 2010. Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China. *Journal of Marine Systems*. **82**:528 - 542.
- Souza, S.R., Oliveira, A.O., Hartmann, C. 2008. Utilização do testemunhador *Russian Pet Borer* no Saco do Martins e Arraial, Estuário da Laguna dos Patos: RS, Brasil. *Gravel*. **6** (1):1 - 13.
- Sposito, G. 2008. The Chemistry Soils, Second Edition. Oxford New York. 329p
- Zhan, J.; Liu, C.L. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **54**:1051 - 1070

CAPÍTULO 5

DOI: 10.1590/2317-488920160030297

ARTIGO SOBRE ISOTÓPOS DE Pb – Brazilian Journal Geology

DISTRIBUTION AND ISOTOPIC COMPOSITION OF LEAD IN BOTTOM SEDIMENTS FROM THE HYDROGRAPHIC SYSTEM OF BELÉM, PARÁ (WESTERN MARGIN OF GUAJARÁ BAY AND CARNAPIJÓ RIVER)

DISTRIBUIÇÃO E COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CHUMBO EM SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA HIDROGRÁFICO DE BELÉM, PARÁ (MARGEM OESTE DA BAÍA DO GUAJARÁ E RIO CARNAPIJÓ)

Pb ISOTOPE IN SEDIMENTS FROM THE HYDROGRAPHIC SYSTEM OF BELÉM, PARÁ.

Elma Costa Oliveira^{1*}, Jean Michel Lafon¹, José Augusto Martins Corrêa¹, Jully Hellen dos Santos Carvalho^{1,2}

¹Institute of Geosciences, Universidade Federal do Pará, Belém (PA), Brazil. *E-mail:* ecoliveira2002@yahoo.com.br, lafonjm@ufpa.br, jamc@ufpa.br.

²Federal Institute of Maranhão, Campus Pinheiro, Pinheiro (MA), Brazil. *E-mail:* jullyhellenc@yahoo.com.br.

Corresponding author*

ABSTRACT:

This study first aimed to evaluate the effect of human activities on the distribution of lead within the estuarine system of Belém, Pará. This was achieved by studying the concentration and isotopic signature of Pb in bottom sediments from the western margin of Guajará Bay and from Carnapijó River, an area removed from the influence of the city of Belém. Secondly, the contribution of suspended matter in the transportation of anthropogenic Pb in Guajará Bay was evaluated. Third, the content and background isotopic signature of Pb in the hydrographic system of Belém was determined. Isotopic signatures of sediments from the western margin of Guajará Bay confirm an anthropogenic contribution of Pb throughout the entire bay. The Pb accumulation process has become more efficient over the last 10 years, and this can be attributed to the rapid population growth of Belém city. Sediments in Carnapijó River are not affected by human activities, and the average concentration values ($\text{Pb} = 19.6 \pm 3.7 \text{ mg kg}^{-1}$) and isotopic signatures ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.196 \pm 0.004$) confirm the background Pb values previously proposed for the river system in the Belém region. The isotopic signatures of suspended matter on the eastern ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.188$) and western ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.174$) margins of Guajará Bay show that suspended matter is an efficient Pb transportation mechanism of domestic and industrial wastewater from Belém to the western margin of the Bay due to tidal effects at the confluence with Guamá River.

KEYWORDS: Lead isotopes; Bottom sediments; Belém estuarine system.

RESUMO:

Este trabalho teve como objetivos (1) Avaliar a extensão da ação antrópica sobre a distribuição do chumbo no sistema estuarino da região de Belém, Pará, por meio do estudo da concentração e assinatura isotópica de Pb em sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó, localizado em uma área mais afastada da influência da cidade de Belém. (2) Avaliar a contribuição do material em suspensão como meio de transporte de Pb antropogênico na baía do Guajará, e; (3) Conferir os teores e assinatura isotópica de *background* de Pb no sistema hidrográfico de Belém. As assinaturas isotópicas dos sedimentos da margem oeste da baía do Guajará confirmam uma contribuição antropogênica para o Pb na escala de toda a baía. O processo de acumulação de Pb se tornou mais eficiente nos últimos 10 anos e deve estar ligado ao crescimento populacional acelerado da cidade de Belém. Os sedimentos do rio Carnapijó ainda não foram afetados pela ação antrópica e os

valores médios de concentração ($Pb = 19,6 \pm 3,7 \text{ mg kg}^{-1}$) e assinatura isotópica ($^{206}Pb/^{207}Pb = 1,196 \pm 0,004$) confirmam os valores de *background* de Pb anteriormente propostos para o sistema hidrográfico da região de Belém. As assinaturas isotópicas do material em suspensão nas margens oriental ($^{206}Pb/^{207}Pb = 1,188$) e ocidental ($^{206}Pb/^{207}Pb = 1,174$) da baía do Guajará mostram que o material em suspensão é um mecanismo eficiente de transporte do chumbo proveniente dos efluentes domésticos e industriais da cidade de Belém para a margem oeste da baía; em razão dos efeitos de maré na confluência com o rio Guamá.

PALAVRAS-CHAVE: Isótopos de Pb, Sedimentos de fundo, Sistema estuarino de Belém.

INTRODUCTION

The geochemistry of sediments from rivers, estuaries, and coasts provides important information about sediment origin and environmental changes due to both natural and anthropogenic influences. Therefore, chemical composition of river sediments can generally depict a high degree of spatial variation in relation to provenance, river transport, and depositional environment (Roig *et al.* 2005). In addition to geochemical studies of trace elements, the application of radiogenic isotopes is widely employed in hydrological, geological and atmospheric studies, due to their capability to characterize natural and anthropogenic sources (Banner 2004). Lead, in particular, has acquired great importance in environmental studies as it has been demonstrated that, unlike other heavy metals, the isotopic signatures of Pb from anthropogenic and geogenic sources are distinct and can, therefore, be used as tracers of contamination sources for this element (Komarék *et al.* 2008, Kylander *et al.* 2010, Bird 2011).

In recent years, urban growth has occurred in a disorganized manner in the metropolitan area of Belém, and this is directly reflected in the quality of water and sediments in Guamá River and Guajará Bay, which constitute the main hydrological elements from the Belém's estuary system. Guajará Bay is suffering from environmental degradation, and this is gradually increasing due to the accelerated population and industrial growth of the city of Belém, and the related dumping of domestic and industrial wastewater without prior treatment, that causes damage to organisms and sediments (IDESP 1990). In contrast, the Guajará estuary has intense hydrodynamics and therefore a large capacity for pollutant dilution.

Guajará Bay is formed at the confluence of Acará and Guamá Rivers, west of the city of Belém, and extends almost to the island of Mosqueiro. At this point it meets the Bay of Marajó, which with Pará River forms the southern-most estuary system at the mouth of Amazon River. Numerous channels and islands, the largest island of which is the Onças Island, make up the left margin of Guajará Bay and separate the bay from the Pará River. The interaction between the river currents, tides, and waves results in an environment with high-energy hydrodynamic conditions. In this respect, the water dynamics and extreme seasonal variations are important factors influencing the concentration of suspended matter and the complexity of the sedimentation processes (Gregório & Mendes 2009).

The study area is located on the western margin of Guajará Bay between 01° 10' - 01° 33' S and 48°38' - 48°15'W, and includes the islands of Onças, Jararaca, Jararaquinha, Mirim, Paquetá Açu, and Carnapijó River, which is located west of the islands (Fig. 1). The regional climate is hot and humid, with average annual humidity about 87%. Rain occurs frequently in the afternoon and evening, especially from January to April. The area is characterized by geological units of the Neogene and Quaternary periods, which include Miocene sediments of Barreiras formation and post-Barreiras Quaternary and recent sediments. The Barreiras deposits consist of continental siliciclastic sediments including claystones, sandstones, and conglomerates with poorly consolidated ferruginous sandstones (Rossetti 2001). The eastern margin consists of topographically lower area, and the low clay content in sediments shows that Guajará Bay presents a higher-energy hydrodynamic regime (Gregório & Mendes 2009).

Several studies involving Pb concentration and isotopes have been previously conducted in the metropolitan area of Belém. Bollhöfer & Rosman (2000) found an isotope ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of 1.15 in aerosols in the Icoaraci district, an industrial district located in the northern sector of Belém. This result was considered an indication of anthropogenic contributions. In addition, Moura *et al.* (2004) determined $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of bottom sediments and soil in three different areas (Fig. 1). Their results showed that in the Maguari Channel, located in the Icoaraci district, the bottom sediments had values between 1.162 and 1.199.

In Água Preta Lake, one of the most important potable water supply of Belém, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.166 to 1.176 and between 1.192 and 1.194 were obtained, respectively, in bottom sediments near the urban area and from a non-urbanized area. In between, intermediate $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ values of 1.187 to 1.188 were determined. In the Aurá landfill area, which is the main waste disposal site of Belém and surrounding areas, the bottom sediments and soil were found to have a low $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.145 to 1.174. Moura *et al.* (2004) suggested that high isotopic ratios close to 1.20 reflect the isotopic Pb signature of the natural environment, and that lower isotope ratios indicate anthropogenic contributions related to industrial and urban settlement activity.

Oliveira *et al.* (2013) found Pb concentrations of 3 and 5 mg kg⁻¹, and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ values from 1.183 to 1.189 in *oligochaete* and *polychaete* organisms in sediments from the eastern margin of Guajará Bay, along the Belém waterfront. Bottom sediments sampled at the mouth of the Una Channel in the Bay (also from the eastern margin of the Bay) had a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.167, revealing the contribution from domestic sewage that was discharged by the channel. At the Miramar petrochemical terminal, also on the Belém waterfront, a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.188 was obtained; a value possibly related to some incipient impact of the byproducts of oil spreading anthropogenic Pb throughout the environment. At the mouth of the Tucunduba Channel, which empties into Guamá River (southern sector of the city of Belém), bottom sediments showed a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.193 (Fig. 1).

Furthermore, Santos *et al.* (2012) obtained $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in bottom sediments of Guamá River between 1.193 and 1.20 and 1.194 and 1.197, on the left and right margins, respectively. They considered that these geogenic values are not influenced by anthropogenic components. The authors additionally proposed a Pb background value of 18 mg kg⁻¹ and a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.196 as a natural reference in the hydrographic system of Belém. Locally, on the right margin of this river, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios between 1.186 and 1.192 were observed and pointed to a specific anthropogenic contribution of Pb from a channel draining the Aurá landfill. On the western margin of Guajará Bay, Pb levels are higher than 28 mg kg⁻¹, and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios between 1.173 and 1.188 indicate an even higher contribution of anthropogenic sources. The only sample analyzed from the Belém waterfront, on the eastern margin of the Bay, provided the lowest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio value of 1.172, and contained 37 mg kg⁻¹ of Pb. It is noteworthy that this sample came from the mouth of the Val de Cans Channel (Fig. 1), which also discharges untreated urban wastewater in the bay.

The purpose of this study was to evaluate the effect of human activities on the Pb trace metal distribution in the estuarine system of the Belém region, by studying the concentration and isotopic signature of Pb in bottom sediments in two areas: the western margin of Guajará Bay and the Carnapijó River, an area far removed from the influence of Belém metropolitan area. In addition, the study aimed to assess the contribution of suspended matter as means of transporting anthropogenic-related Pb in Guajará Bay, and to ascertain whether the contents and isotopic composition of Pb previously proposed as geogenic Pb (Santos *et al.* 2012) can be considered as a background for the whole river system of Belém.

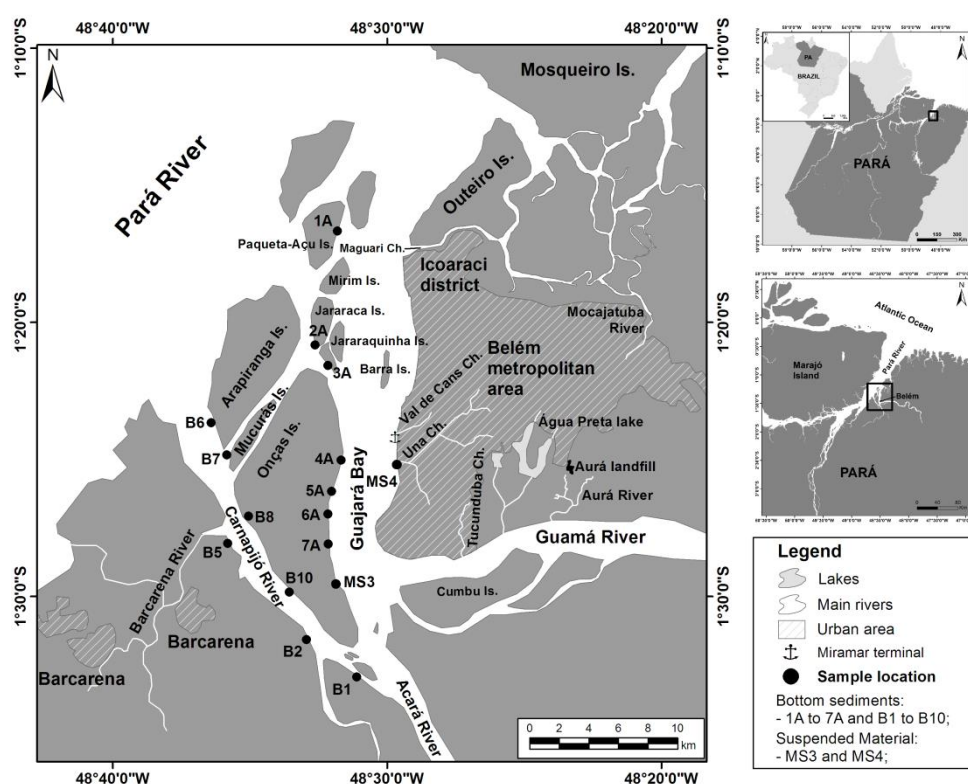


Figure 1. Map of the study area showing the sample location (modified from Pinheiro 1987).

MATERIALS AND METHODS

A total number of 13 bottom sediment samples were collected using a Russian Peat Borer-type core drill (Souza *et al.* 2008), and 1 sample (sample B5) was collected using a Petersen dredge. These 2 types of samples corresponded respectively to 10 and 5 cm of the surface layer of bottom sediments. Seven points were sampled on the western margin of Guaj  Bay (samples 1A-7A), 6 in Carnapij  River (samples B2-B10) and 1 sample (sample B1) at the confluence of Acar  River, Carnapij  River and Guaj  Bay.

These samples were initially stored in a Ziploc bag, before being dried at 50 °C and then disaggregated in an agate mortar. A thin fraction (silt + clay) was separated from the samples by classical wet sieving method using a stainless steel sieve of 63 µm (250 mesh).

Two samples of suspended matter were collected in a 100 L container from Guajará Bay, one from the margin of the Belém waterfront (sample MS4) and the other from the western side of the Bay (sample MS3), and allowed to stand for a few days. The water was then filtered using 45 µm cellulose filter paper to determine the presence of suspended matter. The material deposited on the bottom of the container (approximately 0.3 and 0.5 g for MS3 and MS4, respectively) was transferred to a Teflon container and dried in a plate heater at 40°C. Only the isotopic composition of Pb was determined from these samples.

To calculate the percentage of organic matter in the sediments, organic carbon (OC) was determined by oxidizing 300 mg of the sample with 1N potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) in an acid media ($H_2SO_4 + H_3PO_4$) at 100°C and, subsequently, performing titration with ferrous ammonium sulfate, using the method proposed by Loring & Rantala (1992).

The total concentrations of Pb, Al and Fe in the fine fraction of bottom sediments were then determined in a commercial laboratory. The standard procedure used was to fully dissolve 0.25 g of a sample using a combination of concentrated acids HF-HNO₃-HClO₄-HCl, for subsequent analysis by ICP-MS mass spectrometry. The concentration of exchangeable Pb in the fine fraction of bottom sediments was also determined in the same laboratory, using a standard procedure in which 0.5 g of a sample was leached with a combination of acid at a ratio of 1:3 HNO₃-HCl (Aqua Regia), and subsequently analyzed with ICP-MS mass spectrometry. During chemical analysis, the analytical quality control procedure used within the laboratory included the analysis of samples in duplicate and against STD OREAS 24P and STD OREAS 45PA reference materials (in-house standard). Details on the procedures are available online on the laboratory's website (www.acmelab.com).

The isotopic compositions were then determined in the Isotope Geology Laboratory (Pará-Iso) at the Geosciences Institute of the Universidade Federal do Pará, according to the experimental procedure described by Lafon *et al.* (1993) and Santos *et al.* (2012).

One gram of each sediment sample was leached with 3 mL of HNO₃ 5N and stirred during 24 hours, and then leached using HBr 8N. Chromatographic separation of Pb was performed in Teflon micro columns filled with BioRad Dowex AG1-X8 resin, using a 200-400 mesh, in HBr 0.5N medium. The same procedure was used for the samples of suspended matter.

The isotopic composition of Pb in some of the samples was determined using mass spectrometry with thermal ionization (TIMS), and for others it was determined using mass spectrometry with Inductively Coupled Plasma (ICP-MS). For the TIMS analysis, purified Pb was concentrated with H₃PO₄ and deposited with silica gel on a rhenium filament. Isotopic analyses were performed in a static mode using a Finnigan MAT 262 model mass spectrometer equipped with multicollectors. ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ratios were corrected by a discrimination factor of $0.12 \pm 0.03\%$ per atomic mass unit, determined from repeated analysis of the reference material NBS 982 (equal atoms). For ICP-MS analysis, the purified Pb was dissolved in 2 mL of HNO₃ 3% + Tl (thallium) 50 ppb. Isotopic analysis was then performed using a Thermo-Finnigan Neptune model mass spectrometer with multicollectors. In this mass spectrometer, the ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl ratio was used to correct the isotopic ratios of Pb, from mass fractionation effects according to the exponential law (Platzner *et al.* 2001). Accuracy control of the analyses was performed with repeated analysis of NBS 981 reference material (common lead), and the multi-element Tune-up Reference Solution for Neptune furnished by Thermo Fisher Scientific. The total blanks used to estimate the level of contamination introduced during analytical procedures were always less than 0.1% of the Pb amount of the samples and were therefore negligible.

RESULTS

Detailed information relating to the particle size characterization with Shepard (1954) and Pejrup (1988) diagrams and the mineralogical composition of the clay fraction can be found in Oliveira *et al.* (in press).

The bottom sediments samples are composed mainly of sand and silty-sand, indicating high hydrodynamics depositional conditions. The mineralogical composition of the clay fraction of the bottom sediments showed a predominance of kaolinite, smectite, and illite clayminerals, similar to the composition described in previous studies (Santos *et al.* 2012).

Pb, Al, Fe and organic matter content in the sediments

The total concentration of Pb in samples from the western margin of Guajará Bay ranged from 17.1 to 32.4 mg kg⁻¹, with higher concentrations in the samples taken from the Paquetá Açu island (1A) and Onças island (4A and 6A) (Tab. 1). Concentrations in the sediments of Carnapijó River were slightly more homogeneous, ranging from 14.3 to 23.6 mg kg⁻¹, which overlap the range of the samples obtained from the Bay, but with lower values. The sample from the confluence of Acará River (B1) had a Pb content of 26 mg kg⁻¹, a value that was within the range of samples from the western margin of the Bay (Fig. 2).

The Pb contents determined in the exchangeable fraction of samples from the western margin of Guajará Bay varied from 9.9 to 21.4 mg kg⁻¹, while samples from Carnapijó River also varied from 9.2 to 16.3 mg kg⁻¹ (Tab. 1). Again, the sample at the confluence of Acará River (B1) had a Pb content of 19.7 mg kg⁻¹, a value within the range from samples from the western margin of the bay (Fig. 2). Overall, proportionality between the total and exchangeable Pb concentrations was observed ($1.3 < \text{Pb}_{\text{total}}/\text{Pb}_{\text{exchangeable}} < 1.8$).

The samples from the western margin of Guajará Bay had a high organic matter (OM) content, with values of 1.8% for the sample on the Onças island (5A) and 5.2% for the sample on Jararaquinha island (2A). The samples from Carnapijó River and those taken at the confluence of Acará River showed lower levels, from 0.8-1.3 and 1.5%, respectively. There were no significant differences in the Al and Fe contents between the two sectors studied, with respective mean values of 4.9 and 3.1% for samples from the western margin of Guajará Bay, and 4.3 and 3.2% for sediments from Carnapijó River. The sample from the confluence of Acará River showed the highest values of all samples, at 7.1 and 6.0%, respectively.

Table 1. Total concentrations (tot.) and exchangeable (ex.) Pb (mg kg⁻¹), total abundances (weight %) of Al, Fe, and organic matter (OM), determined in the fine fraction of bottom sediments from the western margin of Guajará Bay and Carnapijó River.

Sample	Pb _{tot.}	Pb _{ex.}	Al	Fe	OM
Western bank of Guajará Bay					
1A (Paquetá Açú Island)	27.3	21.4	5.0	3.6	3.0
2A (Jararaca Island)	25.6	n.d.	4.4	3.2	5.2
3A (Jararaquinha Island)	19.1	11.9	3.6	2.1	2.3
4A (Onças Island)	29.4	16.6	7.0	3.4	5.0
5A (Onças Island)	26.2	18.1	4.8	3.5	1.8
6A (Onças Island)	32.4	18.5	6.8	4.0	5.1
7A (Onças Island)	17.1	9.9	2.9	1.7	4.5
Average	25.3	16.1	4.9	3.1	3.9
Standard deviation	5.4	4.3	1.5	0.8	1.4
Carnapijó River					
B6 (Arapiranga Island)	15.6	11.0	3.8	2.8	0.9
B7 (Mucurás Island)	22.0	16.3	4.9	3.5	1.3
B8 (Onças Island)	23.6	16.8	6.2	4.2	1.0
B5 (Confluence of river Barcarena)	14.3	9.2	3.0	2.3	0.8
B10 (Onças Island)	19.9	12.8	4.4	3.1	0.9
B2 (Western bank)	22.2	14.9	3.6	3.4	1.2
Average	19.3	13.5	4.3	3.2	1.0
Standard deviation	3.7	3.0	1.1	0.6	0.2
B1 (Confluence of river Acará)	26.1	19.7	7.1	6.0	1.5

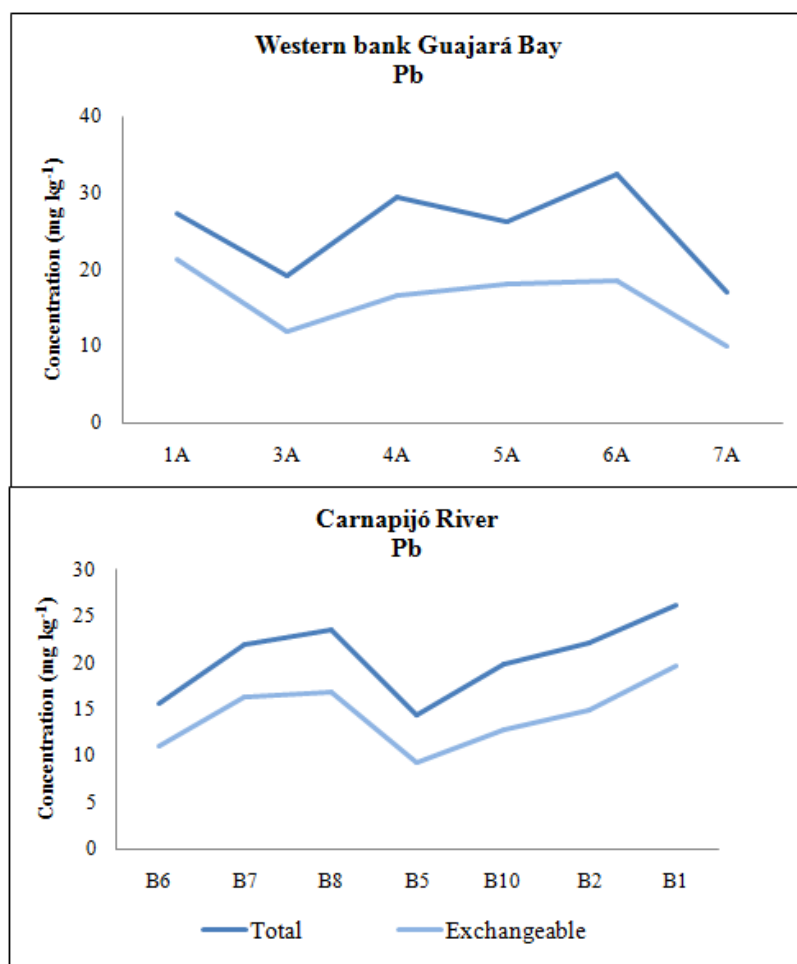


Figure 2. Diagram of the distribution of the total and exchangeable Pb content in bottom sediments. (a) Western margin of Guajará Bay, and (b) Carnapij  River.

The correlation coefficients between the Pb content and the Al, Fe and OM contents were determined using the Estatistica® program. On the western margin of Guajará Bay, Pb showed an excellent correlation with Al and Fe; however, no correlation was observed with OM (Tab. 2). The Carnapij  River samples, showed a very strong correlation with Al and Fe and a good correlation with OM (Tab. 3). When the B1 sample was excluded from the calculation, the correlation with Fe became even greater (Tab. 3).

Table 2. Correlation matrix between the total Pb and Al, Fe, and organic matter (OM) in sediments from the western margin of Guajará Bay.

	Pb	Al	Fe	OM
Pb	1.00			
Al	0.93	1.00		
Fe	0.97	0.83	1.00	
OM	0.31	0.38	0.14	1.00

Table 3. Correlation matrix between the total Pb and Al, Fe, and OM in sediments from Carnapijó River. The values in parentheses show the correlation coefficient excluding the B1 sample obtained from the confluence of Carnapijó River and Guajará Bay.

	Pb	Al	Fe	OM
Pb	1.00			
Al	0.84 (0.75)	1.00		
Fe	0.88 (0.94)	0.93 (0.90)	1.00	
OM	0.82 (0.72)	0.66 (0.31)	0.82 (0.57)	1.00

Pb isotopic data of bottom sediments and suspended matter

Analyses of the Pb isotopic compositions from the samples of bottom sediments and two samples of suspended matter are displayed in Table 4.

The $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic ratios of bottom sediments from the western margin of Guajará Bay varied from 1.180 to 1.196, and the highest values were found in two samples taken from the Onças island (4A and 6A), with ratios of 1.193 and 1.196 and high Pb concentrations. However, the values of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios observed in samples from the Paquetá Açú (1A), Jararaca (2A), Jararaquinha (3A) and Onças (5A and 7A) islands were significantly lower, with low concentrations of Pb. In Carnapijó River, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.189 to 1.200 were obtained, with low concentrations of Pb. In addition, sample B5 had the lowest Pb isotope ratio. The suspended matter samples from margin of the Onças island (MS3) and from the mouth of the Una Canal (MS4) had $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios of 1.174 and 1.188, respectively.

In the diagram showing $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios versus the total concentrations of Pb (Fig. 3), including the data by Santos *et al.* (2012), and a sample from Mocajutuba River, which represents sediments with the lowest isotope ratio and highest Pb content in the Belém river system ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.162$; $[\text{Pb}] = 89 \text{ mg kg}^{-1}$; Moura *et al.* 2004), the Carnapijó River bottom sediments define a relatively homogeneous area. In addition, they have high isotopic ratios that overlap with the field of samples from Guamá River obtained by Santos *et al.* (2012). The bottom sediments from the western margin of Guajará Bay are more dispersed and define a wider field, with lower $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios and higher or equal Pb contents than those of the previous field samples and partially overlap that defined by the bottom sediment samples of Santos *et al.* (2012). However, unlike the samples analyzed by Santos *et al.* (2012), the points do not show a decreasing trend in the isotope ratios, with an increase in the Pb content (Fig. 3).

Table 4. Pb isotopic ratios determined by leaching of the fine fraction of sediments from the western margin of Guajará Bay and Carnapij  River, and in suspended matter from Guajará Bay.

Sample	Pb _{tot.}	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	2σ
<i>Western bank of Guajará Bay (Bottom sediments)</i>										
1A	27.3	18.607	0.015	15.654	0.019	38.567	0.062	2.073	1.189	0.00001
2A	25.6	18.515	0.015	15.684	0.019	38.500	0.061	2.079	1.181	0.00002
3A	19.1	18.649	0.015	15.674	0.019	38.693	0.062	2.075	1.190	0.00005
4A	29.4	18.728	0.015	15.695	0.019	38.832	0.063	2.074	1.193	0.00002
5A	26.2	18.653	0.016	15.685	0.019	38.696	0.062	2.075	1.189	0.00003
6A	32.4	18.835	0.016	15.752	0.019	39.093	0.064	2.076	1.196	0.00003
7A	17.1	18.465	0.015	15.654	0.019	38.479	0.062	2.084	1.180	0.00004
<i>Suspended matter (Guajará bay)</i>										
MS3	--	18.404	0.0003	15.678	0.000	38.390	0.001	2.086	1.174	0.00001
MS4	--	18.589	0.0006	15.649	0.000	38.599	0.000	2.076	1.188	0.00002
<i>Carnapij� river (Bottom sediments)</i>										
B6	15.6	18.755	0.023	15.662	0.028	38.792	0.093	2.068	1.197	0.00072
B7	22.0	18.683	0.003	15.620	0.003	38.705	0.007	2.072	1.196	0.00001
B8	23.6	18.777	0.001	15.662	0.001	38.834	0.004	2.068	1.199	0.00002
B5	14.3	18.629	0.022	15.668	0.028	38.700	0.093	2.077	1.189	0.00072
B10	19.9	18.726	0.003	15.652	0.003	38.761	0.006	2.070	1.196	0.00003
B2	22.2	18.687	0.022	15.672	0.028	38.748	0.093	2.074	1.192	0.00072
B1	26.1	18.825	0.030	15.688	0.032	38.900	0.102	2.066	1.200	0.00073

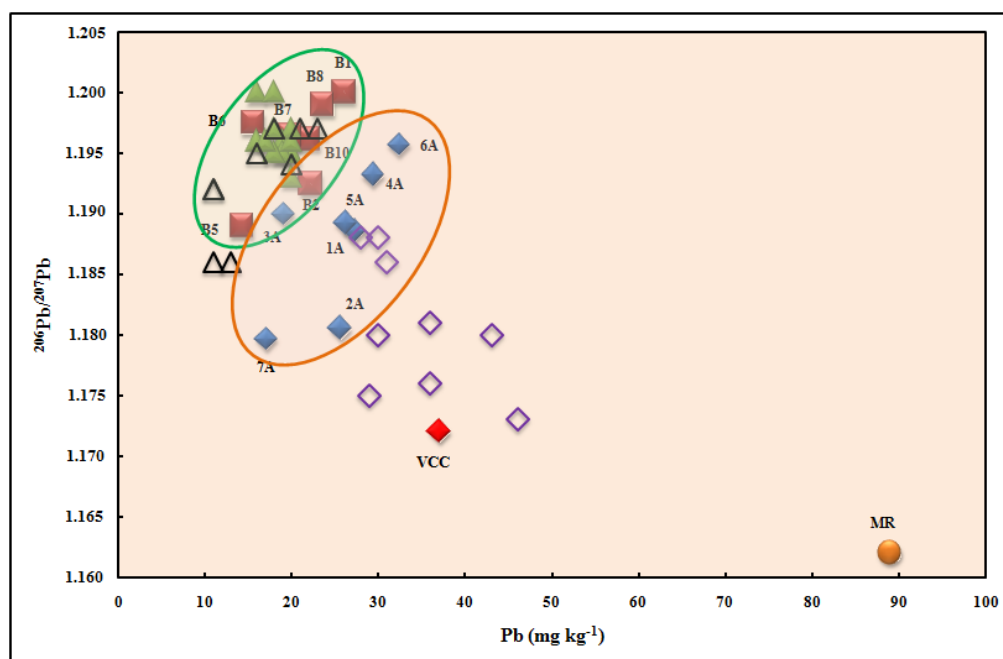


Figure 3. Diagram showing Pb (mg kg^{-1}) vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of bottom sediments: ($\blacklozenge$, $\circ$) western margin of Guajará Bay (this study), ($\blacksquare$, $\bigcirc$) Carnapijó River (this study), ($\blacktriangle$) left margin of Guamá River (Santos *et al.* 2012), ($\triangle$) right margin of the Guamá River (Santos *et al.* 2012), ($\diamond$, $\blacklozenge$) Guajará Bay: western margin and ($\blacklozenge$) VCC - Val de Cans Channel (Santos *et al.* 2012), ($\bullet$) MR - Mocajutuba River (Moura *et al.* 2004).

DISCUSSION

Relationship between Pb and levels of Al, Fe, and OM

The correlation matrices showed that there was a significant correlation between Pb and Al and Fe elements on the western margin of Guajará Bay and Carnapijó River, which would suggest that Pb is associated with aluminosilicate minerals (clays) and oxides-Fe hydroxides as already demonstrated in previous studies (Saraiva 2007, Nascimento 2007). The absence of a strong correlation between Pb and OM can be explained by the fact that the efficiency of OM in adsorbing chemical compounds essentially depends on its complexing properties (Lima *et al.* 2004). In this respect, it is possible that the existing OM in most of the sediments from the western margin of Guajará Bay and Carnapijó River lacks sufficient complexing properties to fix Pb, and may therefore consist purely of organic plant matter.

Evaluation of anthropogenic Pb contribution

The isotopic data obtained in this study shown significant variations in the isotopic compositions of the Guajará Bay samples. Some samples had low values, which indicated an anthropogenic contribution. These data coincide slightly with the isotopic composition determined by Santos *et al.* (2012), although a similar trending correlation in the increase of the Pb content was not found. Overall, the isotopic signatures suggest an anthropogenic Pb contribution, but the values are not accompanied by a significant increase in Pb contents.

In Carnapij River, the isotopic composition values of Pb are higher, and within the value levels found in Guam River, particularly on the left margin. The average $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio is 1.196 ± 0.004 for Carnapij River, similar to the value observed in the left margin of the Guam (1.196 ± 0.002 , Santos *et al.* 2012), but different from the average value for the western margin of Guajará Bay (1.188 ± 0.006), despite the averages being close and within the error. There was no evidence of an anthropogenic influence in this sector of the Belém hydrographic system, which is located faraway from the urban center. The B5 sample, which was taken from the confluence of Barcarena River, has a slightly lower value. This may be related to its proximity to the mouth of Barcarena River, which drains the urban and industrial hub of the city of Barcarena. The B1 sample from the confluence of Acar River was obtained at the furthest point of all samples from the city of Belém, and has a higher $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio value of 1.20, which is compatible with having a purely geogenic origin of Pb.

Criteria and limitations for the use of the concentration and isotopic signature of Pb in identifying Pb contamination

SAMPLING MODES

The results obtained on our samples from the western margin of Guajará Bay differ from previous results for the same part of the Bay. Even when there were a partial overlapping of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotope range, the isotopic composition $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ of the samples by Santos *et al.* (2012) showed lower values ($1.172 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.188$), which were not evident in our results ($1.180 < ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.196$) (Fig. 3). Furthermore, there was no evidence of a clear relationship between the increased Pb content and the decreased isotope ratio, unlike the evidence provided by Santos *et al.* (2012).

It is considered that this difference in behavior may result from the sampling mode. Santos *et al.* (2012) used a Petersen dredge, in which a surface layer of 5 cm of the bottom sediments is collected. Our study established the isotopic signatures using the top layer of 10 cm from a core of bottom sediments, which therefore corresponded to a different time period of deposition. Based on an approximate rate of sediment deposition of 0.7 cm year^{-1} for Guajará Bay (Dias *et al.* 2010; Santos *et al.* 2012, Oliveira *et al.* in press), the 10 cm analysis of the core corresponds to a period of 16-18 years of sedimentation, while the sampling by Santos *et al.* (2012) corresponds to a period of only 8-9 years. This difference may justify the less anthropogenic signature found in this study, as the population growth of the city of Belém has accelerated over the past 10 years (Carvalho 2012). The lowest isotope ratio in the sediments from Carnapijó River was found in sample B5, which was the only sample collected in this area using a Petersen dredge. Therefore, this could also reflect the differences in the sampling time rather than any anthropogenic influence from the Barcarena city.

TOTAL AND PARTIAL CONCENTRATION OF Pb (EXCHANGEABLE)

The anthropogenic Pb component is preferably located in the exchangeable fraction of bottom sediments removed by acid leaching, while geogenic Pb is located in the structure of minerals (mainly silicate minerals), and is obtained by total dissolution of the sample (Bur *et al.* 2009). In studies involving Pb and its isotopic signature, correlations have been established using both the total concentration (Ferrand *et al.* 1999, Bindler *et al.* 2001, Moraes *et al.* 2004, Miller *et al.* 2007, Gioia *et al.* 2006, Dong *et al.* 2010) and the exchangeable Pb fraction (Bird *et al.* 2010; Gioia *et al.* 2006). For the hydrographic system of Belém, results have been presented using either the total Pb (Santos *et al.* 2012) or exchangeable Pb concentrations (Moura *et al.* 2004). In the Pb content vs. isotopic signature diagrams, exchangeable Pb should be normally used because the isotopic signatures are obtained by acid leaching, which preferentially remove the anthropogenic lead component. However, there is a relationship between exchangeable (leachate) and total Pb concentrations, considering that the geogenic Pb value content must remain constant and the total concentration varies only due to the increase in the anthropogenic contribution. Ettler *et al.* (2004) suggested using the Pb/Al ratio instead of Pb contents to identify the presence of anthropogenic Pb.

It is evident that in the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. Pb/Al diagram, there is a clear tendency of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio to decrease as the Pb/Al ratio increases, with respectively lower and higher values for the Guajará Bay samples than the samples from Carnapij River (Fig. 4). The sample taken from the Acar River confluence, despite having a Pb content similar to that of the more concentrated samples from Guajará Bay, has the lowest Pb/Al ratio and the highest $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio (1.20). This suggests that the Pb/Al ratio is an appropriate parameter to be considered with the isotopic signature of Pb, for use in indicating an anthropogenic contribution. The B2 sample has a distinct behavior, and it stands out because it has the highest Pb/Al ratio and a high isotopic signature ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.192$). However, the fact that this sample has a much higher percentage of sand (>95%) than all other samples (Oliveira *et al.* in press) may have caused the increase in the Pb/Al ratio in relation to the low Al content, and not because of the high Pb content.

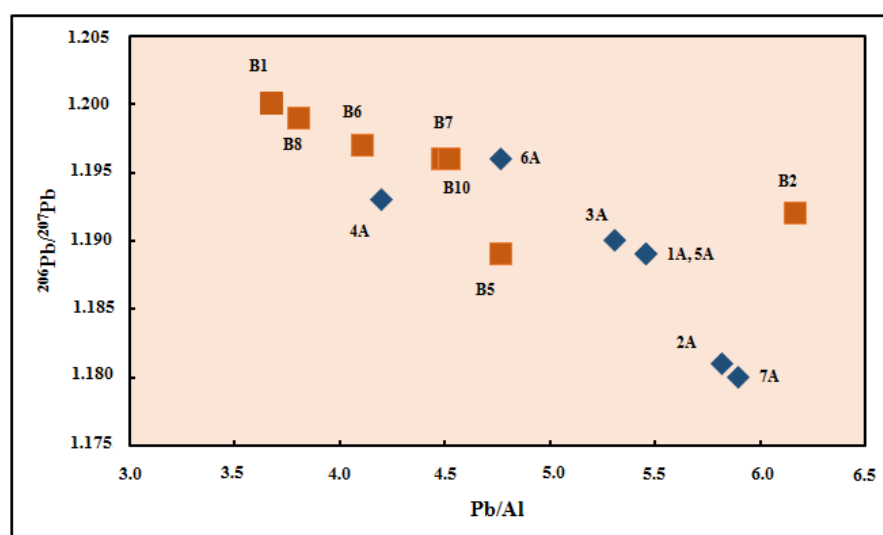


Figure 4. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $\text{Pb}_{\text{total}}(\text{mg kg}^{-1})/\text{Al}$ (weight %) diagram of bottom sediments: (♦) western margin of Guajará Bay; (■) Carnapij River.

VARIATION IN THE BACKGROUND FOR Pb CONTENT AND ISOTOPIC SIGNATURE

The background value for the Pb concentration of bottom sediments is difficult to determine, especially in estuarine systems with fairly complex hydrodynamics. This undermines the ability to obtain a reliable determination of anthropogenic contributions, as contamination levels (Geoaccumulation Index, Enrichment Factor etc.) depend on the choice of a reference value for natural Pb (such as the average continental crust value or the natural local value).

A background value about 18 mg kg^{-1} for total Pb was proposed by Santos *et al.* (2012) for the Belém hydrographic system with a corresponding $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic signature of 1.196. It is considered that the average total Pb content of $19.3 \pm 3.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ($20.5 \pm 4.3 \text{ mg kg}^{-1}$, when including the B1 sample from the confluence with Acará River) and the average $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.196 ± 0.004 obtained for Carnapijó River also reflect the geogenic background.

Sources and transport of anthropogenic Pb

Previous studies have determined that the accumulation of anthropogenic Pb, which is found in natural environments such as lakes, peat bogs, and oceanic waters, is linked to industrial atmospheric sources rather than to the dumping of domestic sewage and industrial waste (Komarék *et al.* 2008, Bollhöfer & Rosman 2000). However, the transport and accumulation of anthropogenic Pb in estuarine environments occurs mainly by sorption to suspended matter (Helland *et al.* 2002, Callender 2011).

Bollhöfer & Rosman (2000) determined an isotope $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of 1.15 in particulate matter (aerosols) found in the industrial district of Icoaraci, in the northern sector of Belém. It has also been considered that the anthropogenic Pb contribution in relation to atmospheric transport could explain the isotopic signatures of bottom sediments on the western margin of Guajará Bay. However, Santos *et al.*, (2012) dismissed such a hypothesis, and suggested suspended matter to be the main vehicle for Pb transport to the western margin of the Bay.

In $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagrams (Figs. 5 and 6, respectively), the isotopic signatures of the two samples of suspended matter from the Belém waterfront were inserted, in addition to those of bottom sediments from Carnapijó River and western margin Guajará Bay (this study). Also inserted were those from bottom sediments obtained from the left and right margins of Guamá River (Santos *et al.* 2012), three samples from the Belém waterfront (Santos *et al.* 2012; Oliveira *et al.* 2013) and the values from aerosols in Icoaraci district (Bollhöfer & Rosman 2000). All samples show a linear arrangement, which is compatible with binary mixing between a geogenic pole, as marked by samples from Carnapijó and Guamá Rivers ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{average}} = 1.196$), and an anthropogenic pole, marked by the isotopic signature from aerosols obtained in the industrial district.

The two suspended matter samples showed distinct isotopic compositions of geogenic Pb, particularly in the case of the sample taken from the western margin of the Bay ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.174$). This sample was obtained close to that of the bottom sediment sample, which had a more anthropogenic isotopic signature of $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.170$ (Santos *et al.* 2012).

The Pb isotopic signatures point to the southern sector where the Bay is narrower as the area from the western margin of the Bay most affected by the anthropogenic contribution. The main drivers of the deposition and dispersion of sediments in Guajará Bay are the topography, river inflow, and tidal currents (Gregório & Mendes 2009). These authors also identified that the hydrodynamic regime of Guajará Bay is controlled by a flooding stream at the eastern margin of the Bay, and an ebb on the western margin. The suspended matter is thus transported during the flood and ebb tide from the Belém waterfront on the eastern margin to the western margin, and the water discharge from Guamá River promotes the transport in that direction (Fig. 7). This hydrodynamic behavior would thus be responsible for increasing the anthropic influence along the entire length of the Bay, not only on the Belém waterfront, in relation to transport by suspended particulate matter.

The fact that the samples from the Belém waterfront (Una and Val de Cans channels; Santos *et al.* 2012; Oliveira *et al.* 2013) and aerosols (Bolhöfer & Rosman 2000) plot on the same linear trend in both Pb isotopic diagrams (Fig. 5 and 6) indicates that the isotopic signature of the contaminant end-member of industrial aerosols and urban wastewaters is probably similar. In addition, Petroleum byproducts like gasoline or used motor oil may also be involved as their Pb isotopic signatures (Lima *et al.* 2010) also fit the linear trend (not shown in the diagrams).

The isotopic composition of suspended matter is within the range of bottom sediment samples from the Bay and from the mouth of the Una and Val de Cans channels, which is compatible with anthropogenic Pb dispersal in the hydrographic system mainly by particulates-associated transport. However, the behavior of the isotopic signatures in the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diagrams indicates that aerosols cannot be discarded as a possible contributor to the anthropic influence in the bottom sediments of the Guajará bay.

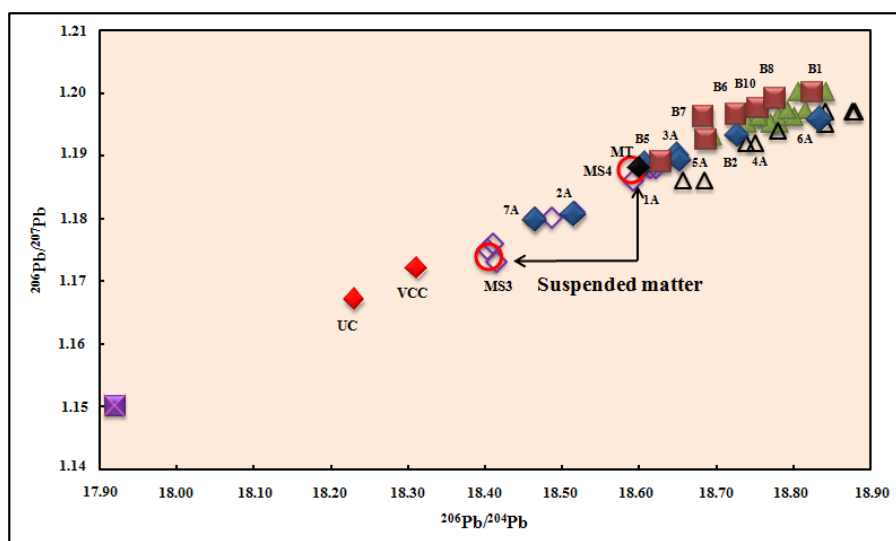


Figure 5. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram of bottom sediments, suspended matter, and aerosols: (♦) western margin of the Guajará Bay (this study); (■) Carnapij River (this study); (○) suspended matter from Guajará Bay (this study); (▲) left margin of Guamar River (Santos *et al.* 2012); (△) right margin of Guamar River (Santos *et al.* 2012); (◇) western margin of the Guajará Bay (Santos *et al.* 2012); (◆) Belém riverfront: (♦) VCC - Val de Cans Channel (Santos *et al.* 2012), (♦) UC - Una Channel, (♦) MT - Miramar Terminal (Oliveira *et al.* 2013); (■) aerosols from the Icoaraci area (Bollhöfer & Rosman 2000).

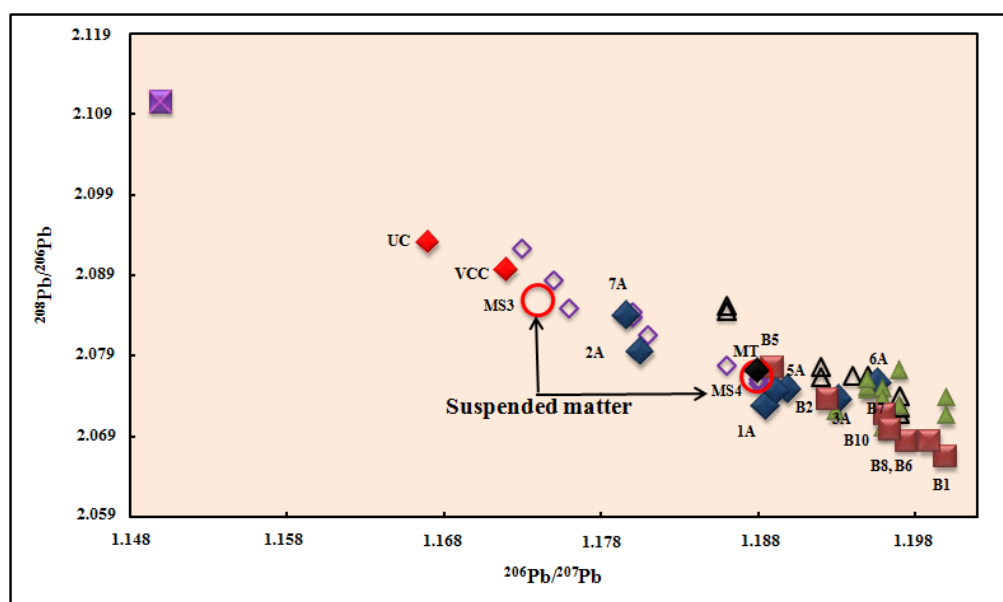


Figure 6. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ diagram of bottom sediments, suspended matter, and aerosols (same symbols as those used in Figure 5).

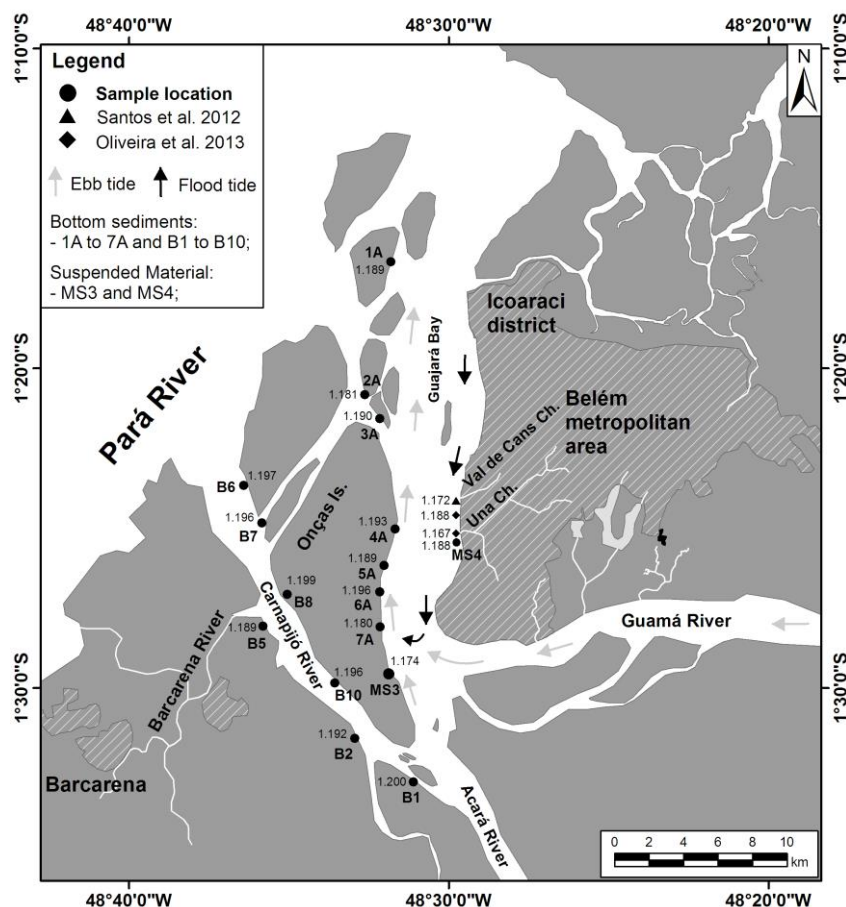


Figure 7. Simplified map of the Belém hydrographic system. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ values of the bottom sediments and suspended matter are reported, including those of bottom sediments from the Belém waterfront (Val de Cans Channel - Santos *et al.* (2012); Miramar terminal and Una Channel - Oliveira *et al.* (2013)). Tidal and fluvial currents according to Gregório & Mendes (2009) are also displayed.

CONCLUSIONS

The isotopic signatures of sediments from the western margin of Guajará Bay confirm an anthropogenic contribution in relation to the presence of Pb, as shown by Santos *et al.* (2012). However, this contribution is incipient, and as yet no associated environmental damage has occurred.

Throughout the Bay, the accumulation of lead with an anthropogenic origin is related to recent processes that have become more efficient in the last 10 years, as shown by the isotopic signature differences between the Guajará Bay sediments analyzed in this study and those analyzed by Santos *et al.* (2012). It is considered that such changes may be connected to the rapid population growth within the city of Belém.

In Carnapijó River, isotopic signatures show that this area has not yet been affected by human activity.

The mean Pb concentration ($20.5 \pm 4.5 \text{ mg kg}^{-1}$) and isotopic signature ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.196 \pm 0.004$) confirm the background values previously proposed by Moura *et al.* (2004) and Santos *et al.* (2012).

The isotopic signatures of suspended matter from the eastern Belém waterfront ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.188$) and western margin (the island region: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.174$) of Guajará Bay show that domestic sewage from Belém is a major anthropogenic source of Pb in the Guajará Bay bottom sediments, and that this suspended matter is an efficient transport mechanism of metals to the western margin of the bay. In this respect, there is greater accumulation in the southern part, which is the narrowest section of the Bay, due to the effect of the tides at the confluence with Guamá River. However, the isotopic signatures of Pb indicate that aerosols cannot be ruled out as possibly contributing to the anthropogenic influence of lead accumulation in Guajará Bay.

Finally, the isotopic results demonstrate the potential of using the isotopic signature of Pb as a prospective tool for the indication of human activity and the future contamination of bottom sediments, even in a complex hydrodynamic environment within an area that is currently only minimally impacted by human occupation.

Acknowledgments

We acknowledge the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for the research scholarship granted to ECO, JML and JHC and the CNPq Universal projects (Grant 472146/2008-4 and grant 485539/2012-8) for financial support. In addition, the authors are grateful to the technical staff of the geochronological laboratory of Universidade Federal do Pará (UFPA) for the acquisition of the isotopic data. The authors are thankful to BJG reviewers for their commentaries and constructive suggestions.

References

- Acme Analytical Laboratories Ltd. 2009 [Internet]. Available at: <http://www.acmelab.com>. [cited at Apr. 2009].
- Banner J.L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth Science Reviews*, **65**:141-194.

- Bird G. 2011. Provenancing anthropogenic Pb within the fluvial environment: Developments and challenges in the use of Pb isotopes. *Environment International*, **37**:802-819.
- Bird G., Brewer P.A., Macklin M.G., Nikolova M., Kotsev T., Mollov M., Swain C. 2010. Quantifying sediment - associated metal dispersal using Pb isotopes: Application of binary and multivariate mixing models at the catchment - scale. *Environmental Pollution*, **158**:2158-2169.
- Bollhöfer A., Rosman K.J.R. 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(19):3251-3262.
- Bindler R., Renberg I., Anderson N.J., Appleby P.G., Emteryd O., Boyle J. 2001. Pb isotope ratios of lake sediments in West Greenland: inferences on pollution sources. *Atmospheric Environment*, **35**:4675-4685.
- Bur T., Probst J.L., N'guessan M., Probst A. 2009. Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France). *Applied Geochemistry*, **24**:1324-1338.
- Carvalho J.H.S. 2012. Distribuição e registro histórico de metais pesados e assinatura isotópicas de Pb em testemunhos de sedimentos de fundo da baía do Guajará, Belém-PA. MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 89p.
- Callender, E. 2011. Heavy metals in the environment – historical trends *In*: Holland H.D., Turekian K.K. (eds) *Radioactive Geochronometry*. New York, Academic Press, Elsevier, 463p.
- Dias F.F., Taddei M.H.T., Nascimento S.M., Lafon J. M. 2010. ²¹⁰Pb geochronology of sediments from the Guamá River and Guajará Bay in the Amazon region, Belem, Brazil. *Atoms for Peace: an International Journal (AFP)*, **3**:26-32.
- Dong Z., Bao Z., Wu G. 2010. Lead Concentration Distribution and Source Tracing of Urban/Suburban Aquatic Sediments in Two Typical Famous Tourist Cities: Haikou and Sanya, China. *Bull Environment Contamination Toxicological*, **85**:509-514
- Ettler V., Mihaljevic M., Sebek O., Molek M., Grygar T., Zeman J. 2004. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environment Pollution*, **142**:409-417.

- Ferrand J.L., Hamelin B., Monaco A. 1999. Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean sea). *Continental Shelf Research*, **19**: 23-47.
- Gregório A.M.S., Mendes A.S. 2009. Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Pará River estuary (Guajara Bay, Amazon). *Continental Shelf Research*, **29**: 609-618.
- Gioia S.M.C.L., Pimentel M.M., Tessler M., Dantas E.L., Campos J.E.G., Guimarães E.M., Maruoka M.T.S., Nascimento E.L.C. 2006. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília-central Brazil. *Science of the Total Environment*, **356**:125-142.
- Helland A., Aberg G., Skei J. 2002. Source dependent behavior of lead and organic matter in the Glomma estuary, SE Norway: evidence from isotope ratios. *Marine Chemistry*, **78**:149-169.
- IDESP. 1990. Um estudo Ambiental do estuário Guajarinó. Relatório de Pesquisa, 17, 154p.
- Komarék M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljevic M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, **34**:562-577.
- Kylander M.E., Klaminder J., Bindler R., Weiss D.J. 2010. Natural lead isotope variations in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **1-2**:44 -53.
- Lafon J.M., Rodrigues E.M.S. Scheller, T. 1993. Geocronologia Pb-Pb em feldspato e rocha total: procedimento experimental e exemplos de aplicação. In: IV Congresso Brasileiro de Geoquímica, Brasília, Boletim resumos expandidos, Brasília/DF, p242 - 244.
- Lima E.A.R., Siqueira G.W., Lima W.N., Mendes A.S. 2004. Aplicação da técnica de infravermelho na identificação e caracterização da matéria orgânica nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas. *Geochimica Brasiliensis*, **18**(1):46-53.
- Lima C.S., Moura C.A.V., Siqueira N.V.M., Galarza M.A. 2010. Determination of the isotope composition of lead and strontium in crude oil and derivatives and prospective environmental applications. In: VII South American Symposium on Isotope Geology, 7, 2010, Brasília, *Extended Abstract*, CD-ROM.
- Loring D.M., Rantala R.T.T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Review*, **32**: 235-283.

- Moraes R.P., Figueiredo B.R., Lafon J. M. 2004. Pb - Isotopic tracing of metal – pollution sources in the Ribeira Valley, Southeastern Brazil. *Terrae*, **1**(1): 26-33.
- Moura C.A.V., Gaudette H.E., Carvalho M.C., Morales G.P. 2004. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). *Terrae*, **1**(1):16-25.
- Miller J.R., Lechier P.J., Mckin G., Germanoski D., Villarroel L.F. 2007. Evaluation of particle dispersal from milling operations using lead isotopic fingerprinting techniques, Rio Pilcomayo Basin, Bolivia. *Science of the Total Environment*, **384**: 355-373.
- Nascimento S.M. 2007. Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual e da concentração de metais pesados em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém-Pará). MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 103p.
- Oliveira E.C., Lafon J.M., Corrêa J.A.M., Carvalho J.H.S., Dias F.F., Taddei M.H.T. Avaliação da distribuição dos metais traços em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém (margem oeste da baía do Guajará e rio Carnapijó). *Geochimica Brasiliensis* (in press).
- Oliveira S.P., Moura C.A.V., Rosa Filho J.S. 2013. Avaliação de Oligochaeta (Tubificinae) e Polychaeta (Nemertea) como bioindicadores da composição isotópica de chumbo: exemplo do estuário guajarário, Belém (PA), Brasil. *Pesquisas em Geociências*, **40**(2): 141-146.
- Platzner I., Ehlich S., Halicz L. 2001. Isotope-ratio measurements of lead in NIST reference materials by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, **370**: 624-628.
- Pejrup, M. 1988. The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach. In: Boer, P.L., Van Gelder, A., Nio, S.D. (eds.). *Tide-influenced Sedimentary Environments and Facies*. D. Reidel, Dordrecht, p289-300.
- Pinheiro, R.V.L. 1987. Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará- Belém (PA). MS Dissertation, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 179p.
- Roig H.L., Rego A.P.M., Dantas E.L., Meneses P.R., Walde D.H.G., Gioia S.M.L.C., 2005. Assinatura isotópica Sm-Nd de sedimento em suspensão: implicações na caracterização da proveniência dos sedimentos do rio Paraíba do Sul, São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, **35**(4): 503-514.

- Rosseti D.F. 2001. Late Cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes. *Journal of South American Earth Sciences*, **14**: 77- 89.
- Santos S.N., Lafon J.M., Corrêa J.A.M., Babinski M., Dias F.F., Taddei M.H.T. 2012. Distribuição e assinatura de Pb em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém-Pará). *Química Nova*, **35**(2):249-256.
- Saraiva A.L.L., 2007. Estudo sedimentológico e geoquímico em sedimentos de fundo da baía do Guajará - Belém (PA).MS Dissertation, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 122p.
- Shepard F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, **24**:151-158.
- Souza S.R., Oliveira A.O., Hartmann C. 2008. Utilização do testemunhador *Russian Pet Borer* no Saco do Martins e Arraial, Estuário da Laguna dos Patos: RS, Brasil. *Gravel*, **6**(1):1-13.

CAPÍTULO 6

6. EVOLUÇÃO TEMPORAL DE METAIS E ISÓTOPOS DE Pb DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA REGIÃO DAS ILHAS DA BAÍA DO GUAJARÁ E DO RIO CARNAPIJÓ

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da região das ilhas baía do Guajará e do rio Carnapijó cuja porção superficial foi analisada e os resultados discutidos nos capítulos anteriores (capítulos 4 e 5). As datações pelo método radiométrico ^{210}Pb realizadas no sistema hidrográfico de Belém permitem estimar que os testemunhos retratam um período de tempo de aproximadamente 45-50 anos (Santos *et al.*, 2012, Oliveira *et al.*, 2015). Os parâmetros analisados foram os aspectos texturais e a granulometria, os tipos de argilominerais, a abundância de matéria orgânica e a geoquímica elementar (concentrações de metais) e a composição isotópica de Pb.

6.1. ANÁLISE TEXTURAL E GRANULOMÉTRICA

As radiografias dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Carnapijó apresentadas abaixo mostram planos horizontais das camadas supondo que não houve perturbações, no caso dos testemunhos B1 (rio Acará) e B8 (ilha das Onças). Percebe-se camadas mais escuras provavelmente sendo ligadas a presença das argilas depositadas durante o período mais chuvoso. E no período menos chuvoso supõe-se que há o acúmulo e deposição de camadas de areia e silte. Nos outros testemunhos observa-se alterações nas camadas como é o caso dos testemunhos B2 (Barcarena), B6 (ilha Arapiranga), B7 (ilha Mucurás) e B10 (ilha das Onças), refletindo a influência das marés do rio Acará nos testemunhos B2 (Barcarena) e B10 (ilha das Onças) e do rio Pará no testemunho B6 (ilha Arapiranga). Estas perturbações são confirmadas pelos gráficos granulométricos onde mostra uma mudança de comportamento das frações areia e silte ao longo dos testemunhos. Alguns testemunhos mostram estas perturbações a partir dos 30 cm de profundidade sendo portanto influência das marés ou microorganismos depositados nas camadas. No testemunho B2 percebe-se camadas não tão paralelas esbranquiçadas (areia) e escuras (argilas) com uma perturbação a partir dos 20 cm resultando no aumento da fração silte e argila (Figura 26).

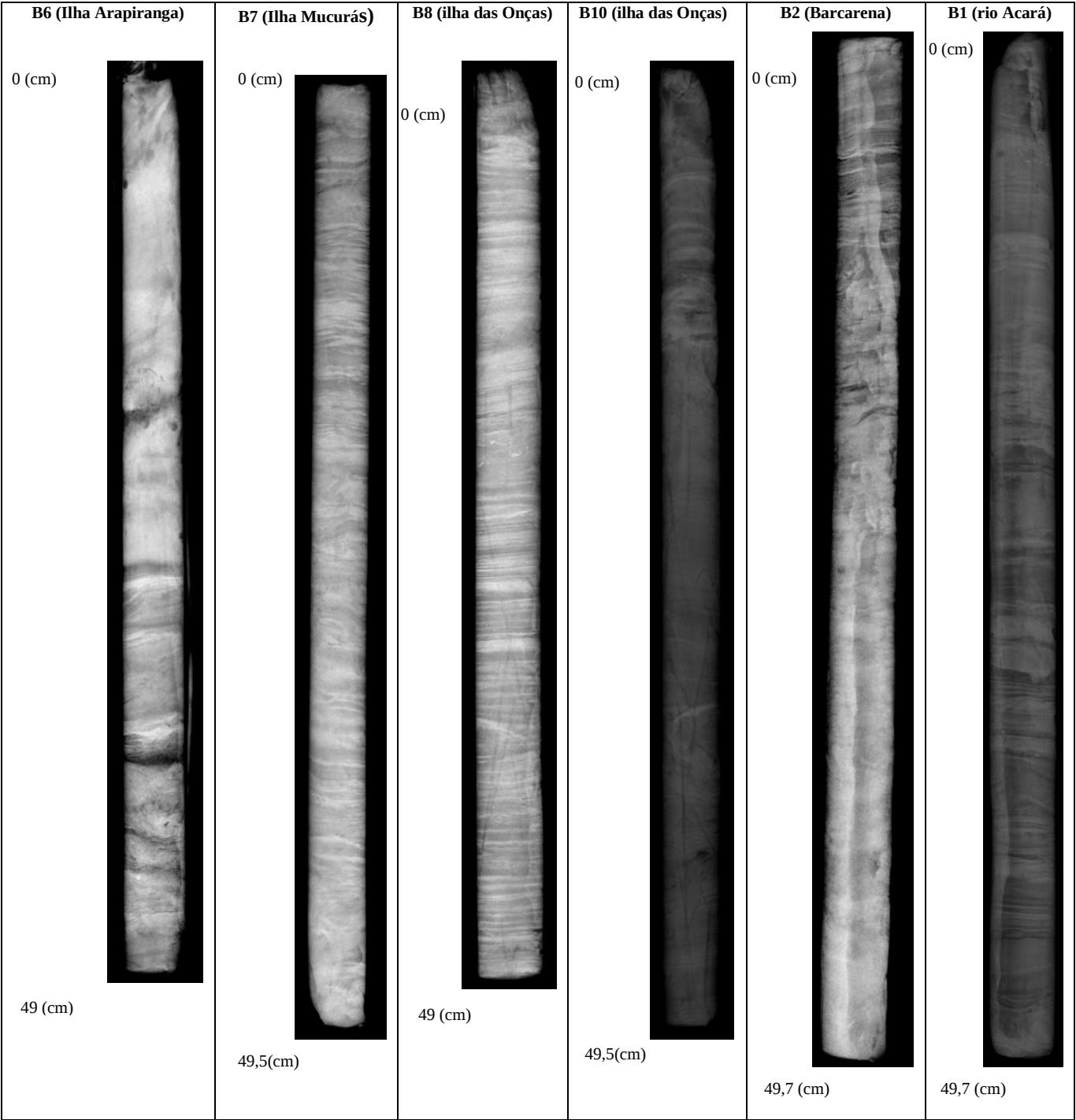


Figura 26 - Radiografias dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Carnapijó.

Nas frações granulométricas ao longo dos testemunhos da margem oeste da baía do Guajará observa-se sistematicamente uma significativa diminuição da percentagem da fração areia com a profundidade, como mostra o testemunho da ilha Paquetá Açú (1A) cuja percentagem de areia diminui de 62,97% (topo) para 33,42%(base), enquanto que as frações silte e argila aumentam de 33,88% e 3,15% para 61,97% e 4,61%, respectivamente. No testemunho da ilha Jararaquinha (3A) as frações areia e silte apresentam um comportamento similar ao testemunho 1A, porém a fração argila não varia linearmente. Ocorrendo este mesmo comportamento para as frações do testemunho da ilha Jararaca (2A)(Tabela 10, Figura 27). Na ilha das Onças (4A, 5A, 6A e 7A) é observado nos testemunhos um aumento da fração argila com a profundidade, bastante significativo, com redução da fração areia e aumento na fração silte.

No rio Carnapijó, há também uma diminuição significativa da fração areia ao longo dos testemunhos, como mostra os testemunhos B2 (Barcarena) que vai de 98,91% (topo) a 40,72% (base) e B6 (ilha Arapiranga) que vai de 81,99% a 66,42%. Esses testemunhos mostram um aumento da fração silte bastante significativo enquanto que a fração argila apresenta um aumento significativo ao longo dos testemunhos B8 e B10 (ilha das Onças) (Figura 28).

Percebe-se que as frações granulométricas ao longo dos testemunhos podem aumentar ou diminuir de forma linear, como mostra o testemunho da ilha Paquetá Açú (1A) para as frações areia e silte, enquanto que os testemunhos da ilha das Onças (5A e 7A) e no rio Carnapijó (B1, B2, B10) apresentam variações irregulares que não obedecem a nenhum padrão de aumento ou diminuição.

Tabela 10 - Percentagem na fração total das frações areia, silte e argila nos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó.

Fração Total			
Amostras e Profundidade (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila(%)
Baía do Guajará			
1A (Ilha Paquetá Açú)			
1A-01 (0-10)	62,97	33,88	3,15
1A-02 (11-20)	59,02	37,84	3,14
1A-03 (21-30)	46,56	48,79	3,76
1A-04 (31-43)	33,42	51,77	4,61
2A (Ilha Jararaca)			
2A-01(0-10)	68,73	28,51	2,76
2A-02(11-20)	53,97	43,43	2,6
2A-03(21-30)	43,27	53,28	3,45
2A-04(31-45)	45,05	51,77	3,18
3A (Ilha Jararaquinha)			
3A-01 (0-10)	61,43	34,44	4,13
3A-02 (11-20)	57,92	38,82	3,26
3A-03 (21-30)	31,19	62,9	5,91
3A-04 (31-38,5)	23,86	71,45	4,7
4A (Ilha das Onças)			
4A-01 (0-10)	43,6	42,3	4,1
4A-02 (11-20)	39,5	57,3	3,2
4A-03 (21-30)	52,1	42,48	5,42
4A-04 (31-40)	48,31	42,22	9,47
4A-05 (41-49,5)	2,91	56,47	13,62
5A (Ilha das Onças)			
5A-01 (0-10)	71,46	27,39	1,15
5A-02 (11-20)	45,02	51,50	3,48
5A-03 (21-30)	49,52	46,71	3,77
5A-04 (31-40)	43,28	52,52	4,2
5A-05 (41-48)	37,85	49,78	12,37
6A (Ilha das Onças)			
6A-01 (0-10)	44,58	53,92	1,5
6A-02 (11-20)	41,76	55,99	2,25
6A-03 (21-30)	41,28	51,87	6,85
6A-04 (31-42)	34,53	60,14	5,33
7A (Ilha das Onças)			
7A -01 (0-10)	48,54	47,84	3,62
7A-02 (11-20)	18,2	70,68	11,02
7A-03 (21-30)	15,02	75,23	9,75
7A-04 (31-40)	29,57	55,35	15,08
7A-05 (41-50)	12,1	62,15	25,75
Rio Carnapijó			
B6 (Ilha Arapiranga)			
B6-1 (0-10)	81,99	15,56	1,37
B6-2 (11-20)	92,07	6,24	0,00
B6-3 (21-30)	79,55	18,03	2,64
B6-4 (31-40)	50,50	43,03	7,18
B6-5 (41-49)	66,42	28,60	5,60
B7 (Ilha Mucurás)			
B7-1 (0-10)	69,10	27,90	2,90
B7-2 (11-20)	67,36	31,14	3,42
B7-3 (21-30)	67,36	33,29	1,10
B7-4 (31-40)	69,37	27,89	2,73
B7-5 (41-49,5)	64,98	30,67	2,06
B8 (Ilha das Onças)			
B8-1 (0-10)	61,44	37,34	1,05
B8-2 (11-20)	63,11	31,59	4,78
B8-3 (21-30)	71,65	25,05	1,49
B8-4 (31-40)	48,19	46,32	5,48
B8-5 (41-49)	36,18	49,58	14,42
B10 (Ilha das Onças)			
B10-1 (0-10)	68,11	30,58	3,28
B10-2 (11-20)	68,01	28,99	2,84
B10-3 (21-30)	27,89	63,80	8,10
B10-4 (31-40)	62,12	34,84	3,00
B10-5 (41-49,5)	39,19	54,03	10,28
B2 (Barcarena)			
B2-1 (0-10)	98,91	1,07	0,03
B2-2 (11-20)	65,10	31,10	3,78
B2-3 (21-30)	30,74	11,98	20,22
B2-4 (31-40)	70,59	27,09	1,61
B2-5 (41-49,7)	40,72	29,72	1,41
B1 (Rio Acará)			
B1-1 (0-10)	60,81	33,74	4,79
B1-2 (11-20)	66,82	29,56	3,51
B1-3 (21-30)	74,13	24,45	1,09
B1-4 (31-40)	63,63	31,74	4,60
B1-5 (41-49,7)	57,92	35,06	7,63

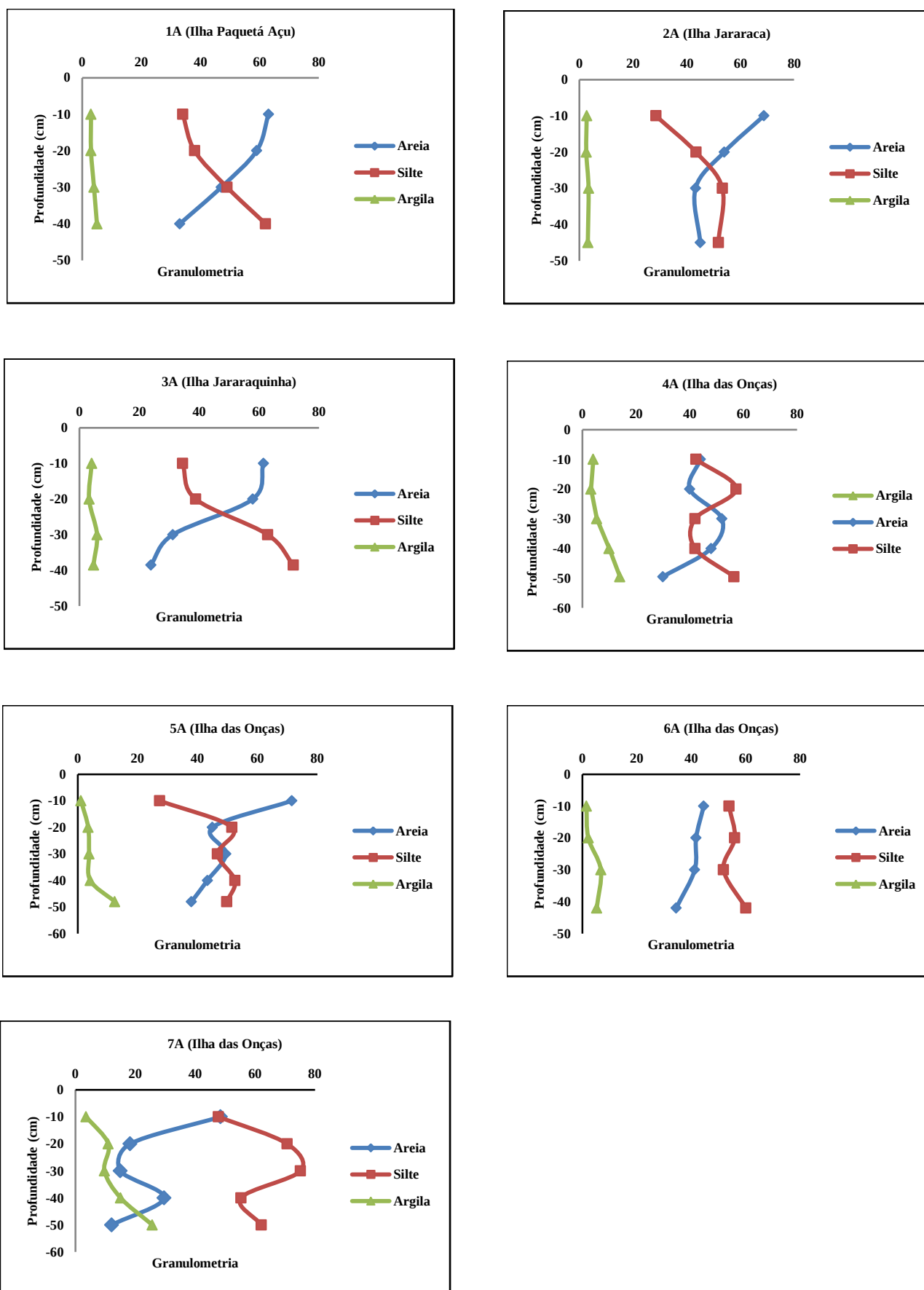


Figura 27 - Distribuição granulométrica ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará.

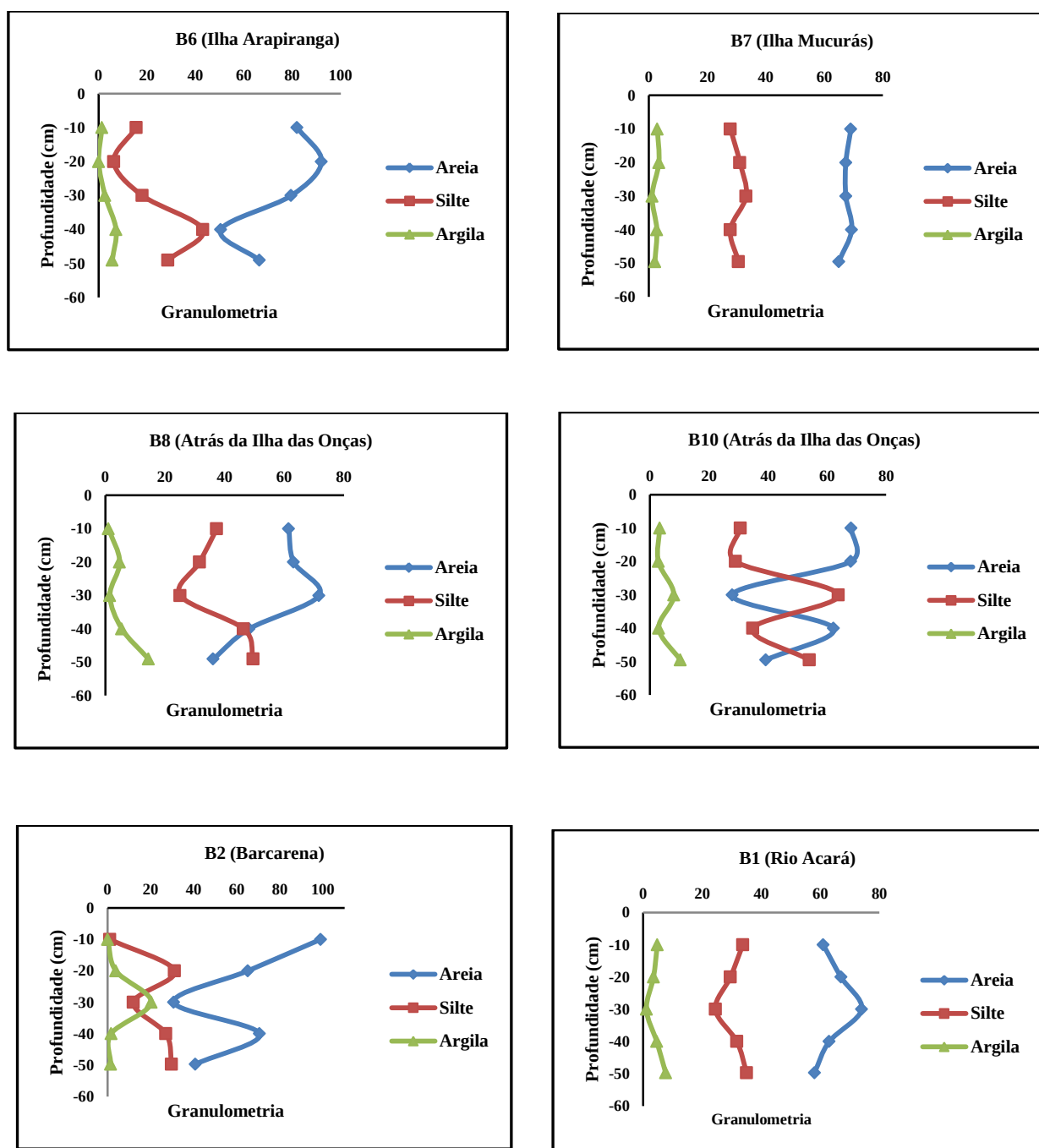


Figura 28 - Distribuição granulométrica ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Carnapijó.

De acordo com o comportamento das frações areia, silte e argila ao longo dos testemunhos de sedimento de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó, os sedimentos apresentam uma textura arenosa a areno siltosa, com uma nítida tendência evolutiva no sentido base/topo de uma textura areno - siltosa para arenosa nas amostras da baía 1A, 2A, 3A, 5A e para a maioria das amostras de testemunhos do rio Carnapijó (Figuras 29 e 30).

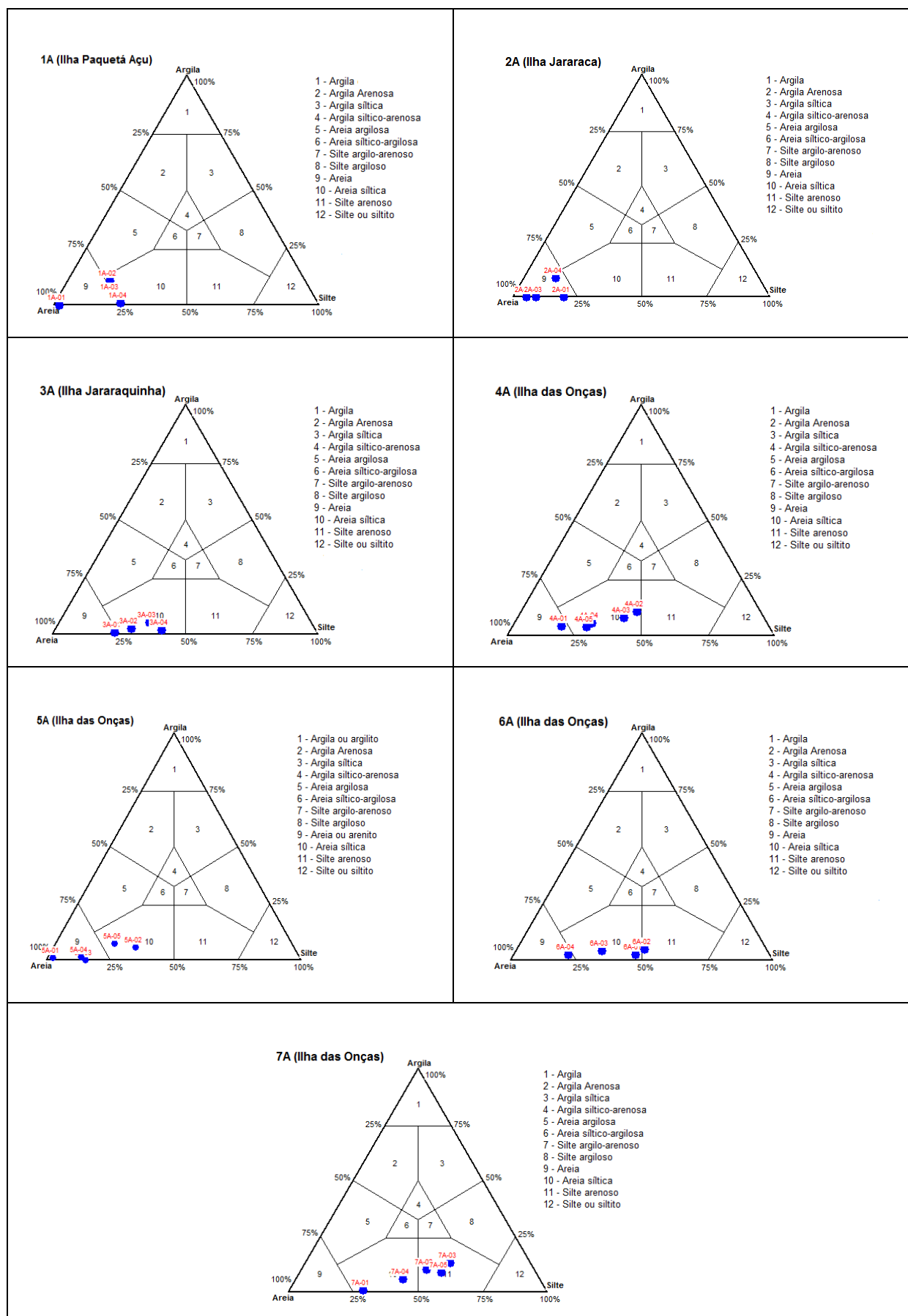


Figura 29 - Classificação textural ao longo dos testemunhos de sedimento de fundo da região da margem oeste da baía do Guajará.

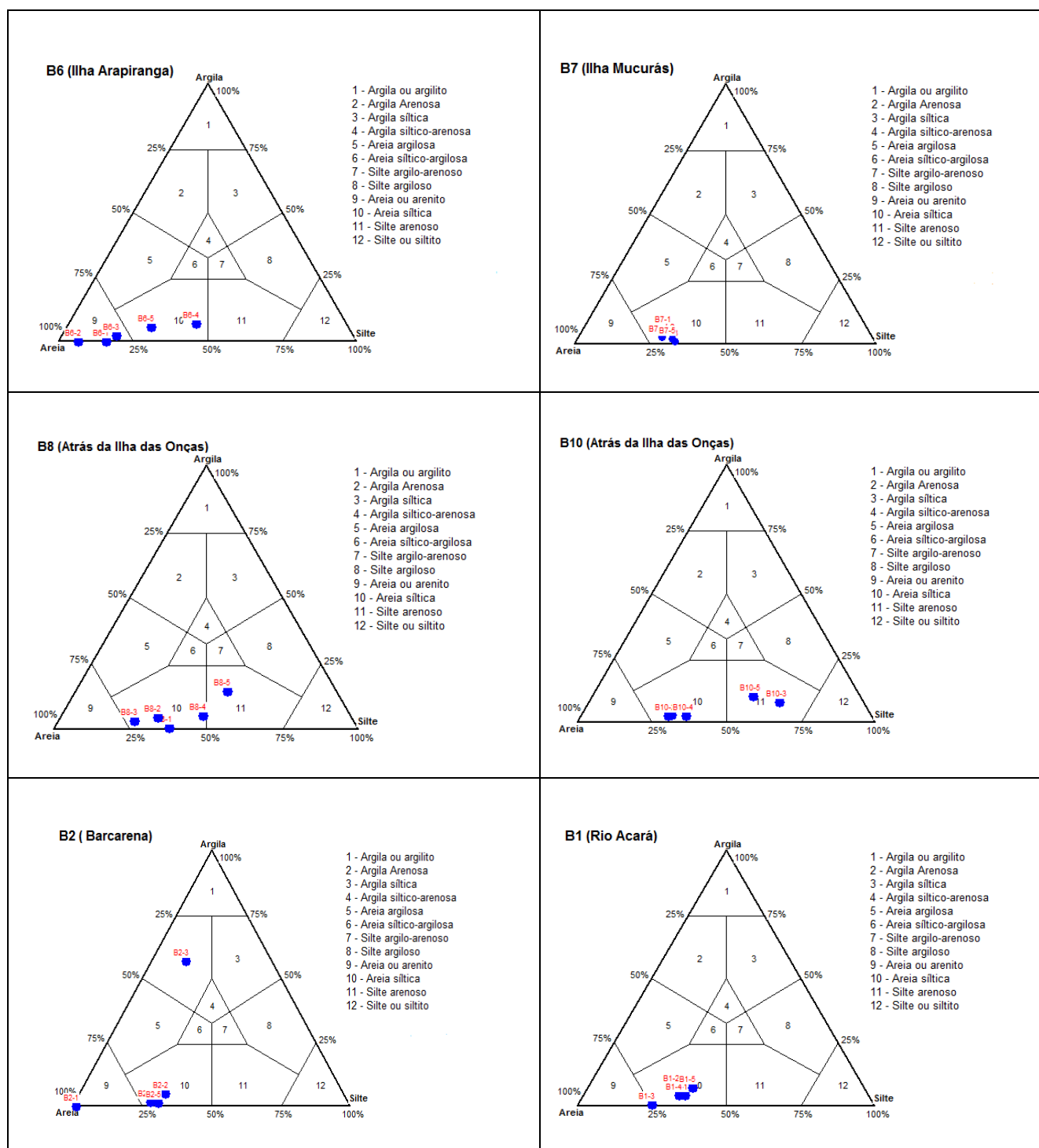


Figura 30 - Classificação textural ao longo dos testemunhos de sedimento de fundo do rio Carnapijó, diagramas de Shepard (1954).

6.2. IDENTIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

As amostras dos testemunhos de sedimento de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó apresentaram a mesma natureza mineralógica, com predominância dos argilominerais caulinita, esmectita, illita além de quartzo. Os difratogramas dos testemunhos 2A (ilha Jararaca) e B6 (ilha Arapiranga) (Figura 31 e 32) obtidos a partir das lâminas orientadas (seca a temperatura ambiente) e saturadas em etileno-glicol mostram a presença de esmectita com reflexões características de 14Å, illita com 10Å, 5Å e 3,38Å, caulinita com 7,1Å e 3,58Å. Nas lâminas aquecidas (à 550°C por 2 horas) os difratogramas indicam a presença de interestratificado illita/esmectita (I/S), confirmando a mesma composição mineralógica apresentada em trabalhos anteriores por Corrêa & Pereira (2002), Carvalho (2002), Nascimento (2007) e Saraiva (2007).

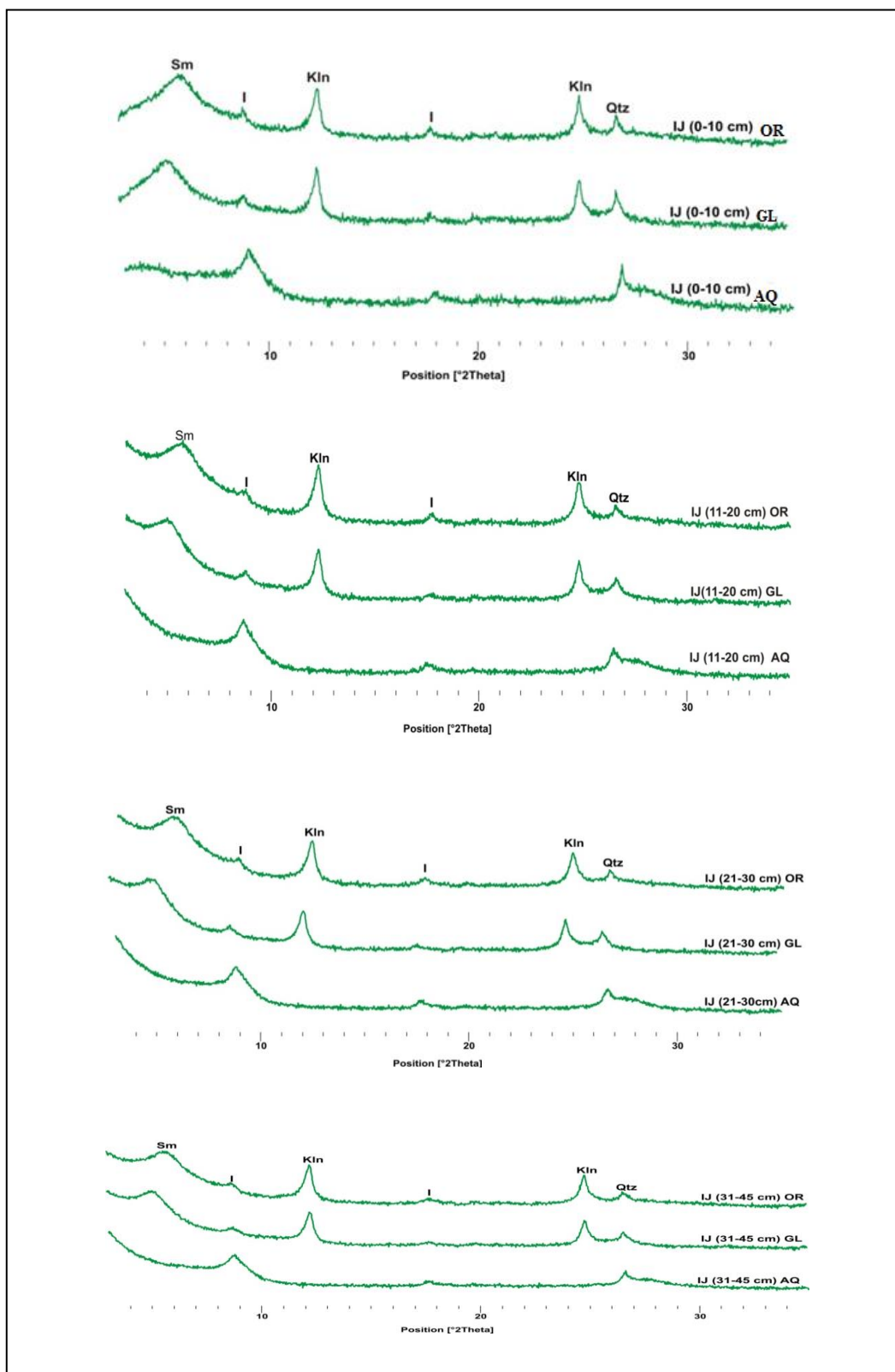


Figura 31 - Difratoigramas de Raios-X do testemunho da ilha Jararaca (2A), representativo das amostras de profundidade de 0 - 10cm, 11 - 20cm, 21 - 30cm e 31 - 45cm. Legenda: Orientada (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL) e Aquecida (AQ), Sm: Esmedita, I: Illita, Kln: Caulinita e Qtz: Quartzo.

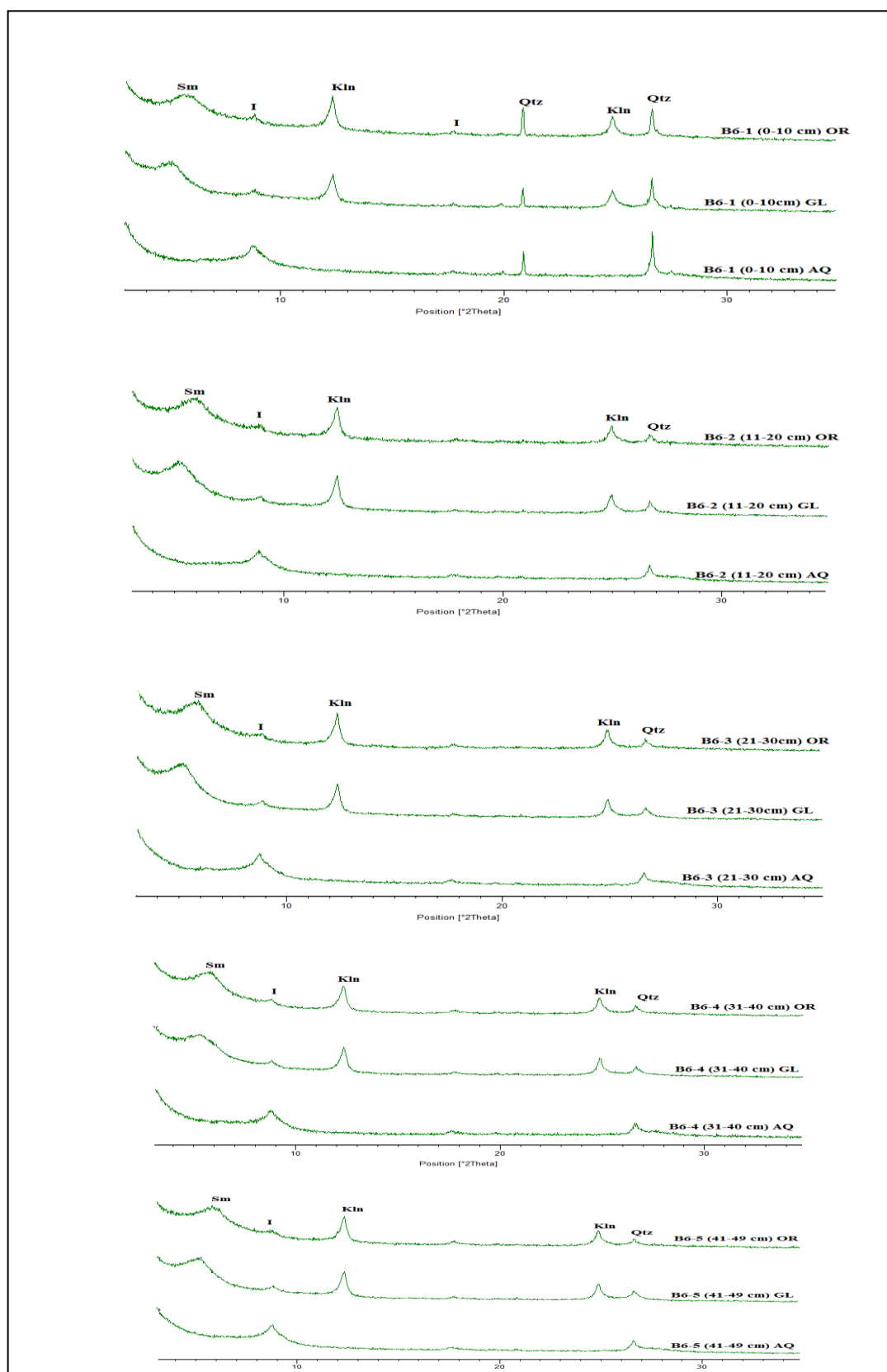


Figura 32 - Difrátogramas de Raios-X representativo do testemunho B6, representativo das amostras de profundidade de 0 - 10cm, 11 - 20cm, 21 - 30cm , 31 - 45cm e 41 - 49cm. Legenda: Orientada (OR), Saturada em Etilenoglicol (GL) e Aquecida (AQ), Sm: Esmeclita, I: Illita, Kln: Caulinita e Qtz: Quartzo.

6.3. MATÉRIA ORGÂNICA

De forma geral, os testemunhos do rio Carnapijó apresentam uma abundância menor de matéria orgânica em relação aos testemunhos da margem oeste da baía do Guajará. As percentagens ao longo dos testemunhos também são mais constantes no rio Carnapijó do que na margem oeste da baía do Guajará, apesar de dois testemunhos (B1 - confluência do rio Acará e B7 - ilha Mucurás) apresentarem um aumento significativo em torno de 30 cm de profundidade. Nas amostras da margem oeste da baía do Guajará, as abundâncias apresentam variações maiores ao longo dos testemunhos, excetuando-se a amostra 6A (ilha das Onças), porém não se pode estabelecer um padrão nessas variações entre os diferentes testemunhos, sugerindo que as mesmas sejam relacionadas a contribuições naturais pela vegetação como foi observado também na margem esquerda do rio Guamá (Nascimento, 2007).

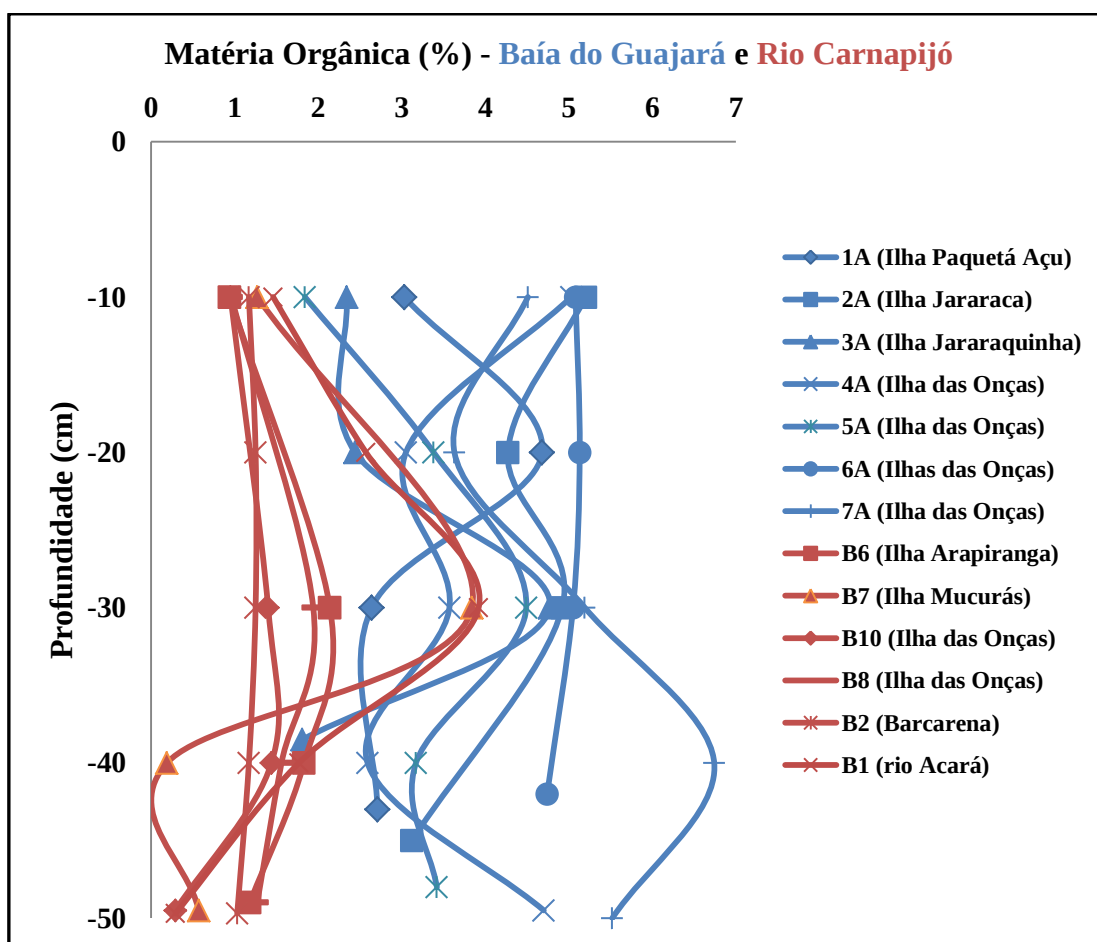


Figura 33 - Matéria orgânica (%) ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó.

6.4. COMPORTAMENTO DOS METAIS

Entre alguns dos testemunhos de sedimentos de fundo das duas áreas foram observadas algumas diferenças significativas de concentrações totais dos metais a exemplo do Cu dos testemunhos B1 (Barcarena: 16,8-20,0 mg kg⁻¹) e 6A (ilha das Onças: 31,0-36,3 mg kg⁻¹) ou do Pb dos testemunhos 3A (ilha Jararaquinha: 19,1-20,8 mg kg⁻¹) e 6A (ilha das Onças: 32,4-37,3 mg kg⁻¹), porém na maioria dos testemunhos essas variações são limitadas. Ao longo de cada testemunho, observa-se algumas variações de teores dos metais entretanto não é possível identificar claramente um comportamento sistemático de diminuição ou aumento desses teores da base para o topo. De modo geral a amplitude das variações ao longo dos testemunhos parece ser maior nas amostras da margem ocidental da baía do Guajará do que naquelas do rio Carnapijó (Tabela 11, Figura 34 e 35).

Para o Cu, os testemunhos da margem oeste da baía do Guajará apresentam teor um pouco mais altas, em média, do que nos testemunhos do rio Carnapijó, porém não há aumento ou diminuição sistemáticos ao longo do testemunho. No caso do Cr, não se observa-se nenhuma diferença entre as duas áreas e o comportamento ao longo de cada testemunho é similar ao do Cu. Para o Ni, a situação se repete, com variações aleatórias ao longo de cada testemunho, sem poder ser evidenciada nenhuma linear de aumento ou diminuição. No caso do Pb, os teores nos testemunhos do rio Carnapijó são globalmente menores do que na margem oeste da baía do Guajará, porém o comportamento ao longo de cada testemunho é similar aos outros metais. Por fim, os teores de Zn também mostram um comportamento similar aos outros metais ao longo de cada testemunho das duas áreas.

Tabela 11 - Concentrações totais dos metais nas frações finas das amostras de testemunho de sedimento de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijô em mg kg⁻¹ e Fe, Al, Mg e M.O em (%-peso).

Amostra e Profundidade (cm)	Localização	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O
Baía do Guajará										
1A-01 (0-10)	Ilha Paquetá Açu	24,2	54	22,1	27,3	82	4,96	3,65	0,54	3,03
1A-02 (11-20)	Ilha Paquetá Açu	31,1	70	26,4	29,6	95	6,10	4,24	0,62	4,68
1A-03 (21-30)	Ilha Paquetá Açu	21,5	54	20,0	23,0	73	5,18	3,20	0,51	2,64
1A-04 (31-43)	Ilha Paquetá Açu	25,9	57	22,7	26,7	80	5,66	3,25	0,57	2,71
2A-01 (0-10)	Ilha Jararaca	19,3	53	18,6	25,6	67	4,43	3,23	0,47	5,2
2A-02 (11-20)	Ilha Jararaca	21,9	60	21,7	26,8	76	4,96	3,78	0,49	4,27
2A-03 (21-30)	Ilha Jararaca	20,4	52	20,2	22,8	68	4,89	3,02	0,48	4,92
2A-04 (31-45)	Ilha Jararaca	20,9	61	21,1	27,9	79	4,99	3,57	0,50	3,12
3A-01 (0-10)	Ilha Jararaquinha	14,1	39	12,9	19,1	52	3,58	2,11	0,34	2,34
3A-02 (11-20)	Ilha Jararaquinha	17,2	45	17,2	20,4	60	4,29	2,56	0,43	2,44
3A-03 (21-30)	Ilha Jararaquinha	19,2	50	19,2	20,8	66	4,70	2,81	0,48	4,77
3A-04(31-38,5)	Ilha Jararaquinha	17,5	43	16,0	20,0	59	4,47	2,37	0,46	1,81
4A-01 (0-10)	Ilha das Onças	24,7	73	26,2	29,4	79	7,00	3,38	0,57	5,03
4A-02 (11-20)	Ilha das Onças	29,3	83	30,0	27,5	78	7,63	3,46	0,59	3,05
4A-03 (21-30)	Ilha das Onças	22,3	64	27,3	23,4	71	7,86	3,35	0,47	3,57
4A-04 (31-40)	Ilha das Onças	19,9	61	25,9	21,9	65	6,52	3,15	0,42	2,59
4A-05(41-49,5)	Ilha das Onças	22,0	58	25,4	21,7	62	6,64	3,52	0,43	4,7
5A-01 (0-10)	Ilha das Onças	24,9	61	20,4	26,2	72	4,78	3,52	0,44	1,84
5A-02 (11-20)	Ilha das Onças	31,1	75	27,1	31,0	86	6,33	4,40	0,57	3,38
5A-03 (21-30)	Ilha das Onças	31,0	68	26,0	29,6	86	6,31	4,21	0,54	4,49
5A-04 (31-40)	Ilha das Onças	32,5	68	24,6	30,1	83	6,10	4,45	0,55	3,17
5A-05 (41-48)	Ilha das Onças	28,4	68	25,4	28,0	84	5,90	4,46	0,52	3,42
6A-01 (0-10)	Ilha das Onças	31,0	79	28,4	32,4	87	6,83	3,96	0,64	5,08
6A-02 (11-20)	Ilha das Onças	35,6	82	30,5	33,3	96	7,13	4,18	0,69	5,13
6A-03 (21-30)	Ilha das Onças	35,4	85	32,8	33,0	100	7,51	4,28	0,73	5,05
6A-04 (31-42)	Ilha das Onças	36,3	89	32,3	37,3	101	8,12	4,33	0,81	4,74
7A-01 (0-10)	Ilha das Onças	18,3	30	10,2	17,1	46	2,93	1,73	0,25	4,51
7A-02 (11-20)	Ilha das Onças	33,0	86	28,8	31,7	96	7,32	4,24	0,70	3,63
7A-03 (21-30)	Ilha das Onças	31,8	84	32,0	31,6	88	7,28	4,38	0,70	5,19
7A-04 (31-40)	Ilha das Onças	30,0	74	26,7	29,0	84	6,86	4,34	0,65	6,74
7A-05(41-50)	Ilha das Onças	38,6	97	37,8	37,6	111	8,57	5,07	0,82	5,52
Rio Carnapijô										
B6-1 (0-10)	Ilha Arapiranga	13,2	43	16,1	15,6	51	3,79	2,83	0,39	0,94
B6-3 (21-30)	Ilha Arapiranga	20,8	66	25,6	22,7	84	5,53	4,49	0,58	2,14
B6-4 (31-40)	Ilha Arapiranga	22,8	68	27,3	22,8	80	5,36	4,01	0,63	1,83
B6-5 (41- 49)	Ilha Arapiranga	24,3	75	28,2	26,3	92	6,20	4,47	0,69	1,18
B7-1 (0-10)	Ilha Mucurás	17,6	60	22,8	22,0	68	4,89	3,47	0,55	1,27
B7-3 (21-30)	Ilha Mucurás	24,3	66	28,0	23,4	81	5,74	4,05	0,61	3,84
B7-4 (31-40)	Ilha Mucurás	19,4	57	21,2	22,7	68	4,64	3,37	0,52	0,19
B7-5 (41- 49,5)	Ilha Mucurás	21,7	69	26,2	23,6	84	5,54	4,02	0,63	0,57
B8-1(0-10)	Atrás da Ilha das Onças	22,5	70	29,2	23,6	78	6,25	4,21	0,62	0,96
B8-3 (21-30)	Atrás da Ilha das Onças	22,6	66	29,0	24,1	77	5,84	4,53	0,61	1,94
B8-4 (31-40)	Atrás da Ilha das Onças	24,5	70	27,5	25,6	80	6,70	4,51	0,64	1,56
B8-5 (41- 49)	Atrás da Ilha das Onças	25,3	77	30,5	26,5	90	6,35	4,56	0,66	1,27
B5 (0-5)	Barcarena	12,6	37	13,2	14,3	59	2,96	2,34	0,32	0,83
B10-1 (0-10)	Atrás da Ilha das Onças	15,2	49	19,8	19,9	70	4,40	3,12	0,47	0,95
B10-3 (21-30)	Atrás da Ilha das Onças	25,9	72	31,3	27,8	81	6,83	3,41	0,62	1,40
B10-4 (31-40)	Atrás da Ilha das Onças	22,8	62	23,7	22,4	70	5,65	2,92	0,53	1,44
B10-5(41- 49,5)	Atrás da Ilha das Onças	36,1	73	30,7	31,9	83	6,96	3,65	0,62	0,29
B2-1 (0-10)	Barcarena	17,8	49	19,4	22,2	65	3,56	3,44	0,39	1,17
B2-2 (11-20)	Barcarena	18,2	47	18,8	21,2	59	3,83	2,96	0,41	1,25
B2-3 (21-30)	Barcarena	16,8	45	16,7	17,0	54	3,29	2,76	0,36	1,25
B2-4 (31-40)	Barcarena	17,6	57	21,5	21,0	66	3,94	3,37	0,44	1,17
B2-5 (41- 49,7)	Barcarena	20,0	54	20,8	21,5	65	4,05	3,32	0,44	1,03
B1-1 (0-10)	Rio Acará	29,0	84	32,1	26,1	85	7,11	5,98	0,63	1,46
B1-2 (11-20)	Rio Acará	22,0	67	23,2	22,6	64	5,18	4,62	0,49	2,57
B1-3 (21-30)	Rio Acará	26,6	78	27,5	25,7	74	6,17	4,63	0,58	3,92
B1-4 (31-40)	Rio Acará	26,1	81	30,3	24,2	76	6,19	5,50	0,61	1,77
B1-5(41-49,7)	Rio Acará	25,8	80	29,7	24,1	74	6,22	5,38	0,61	0,29

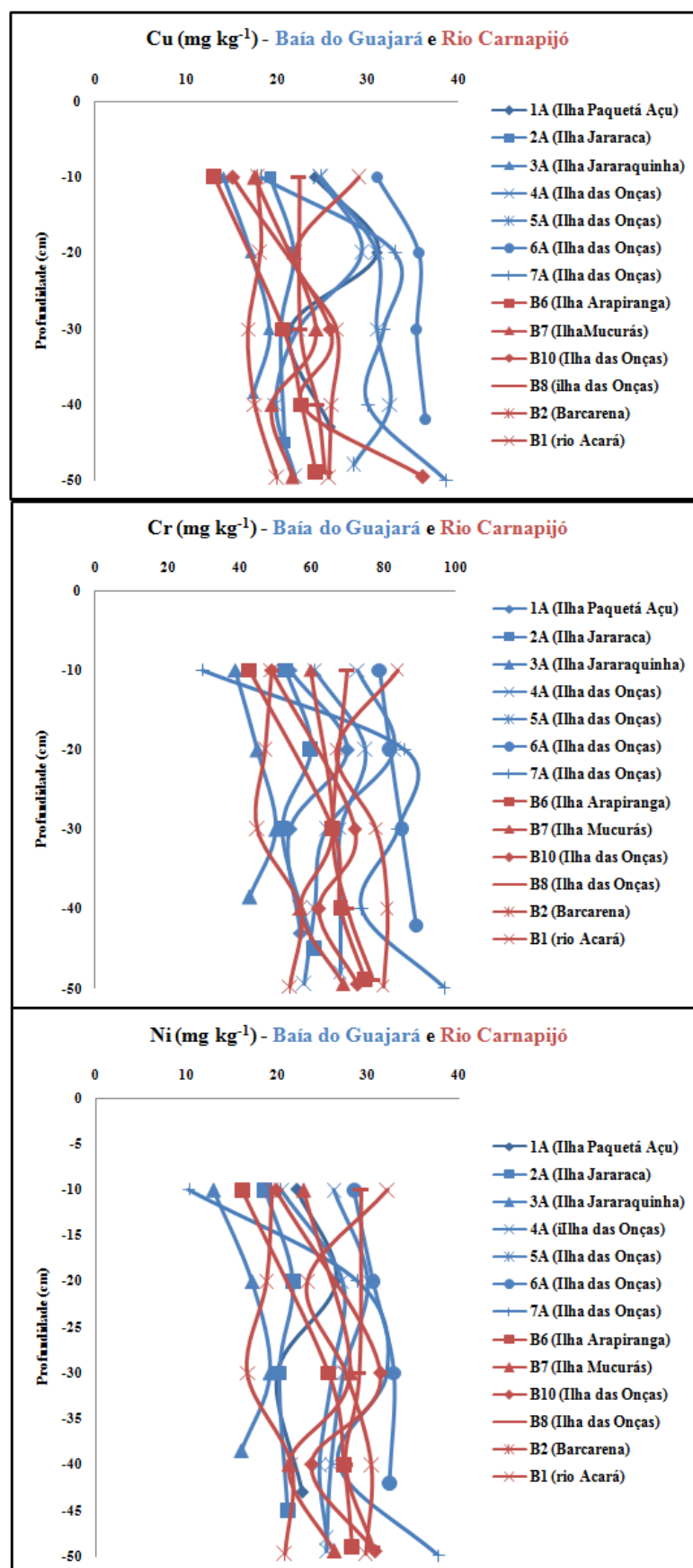


Figura 34 - Comportamento do Cu, Cr e Ni ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó.

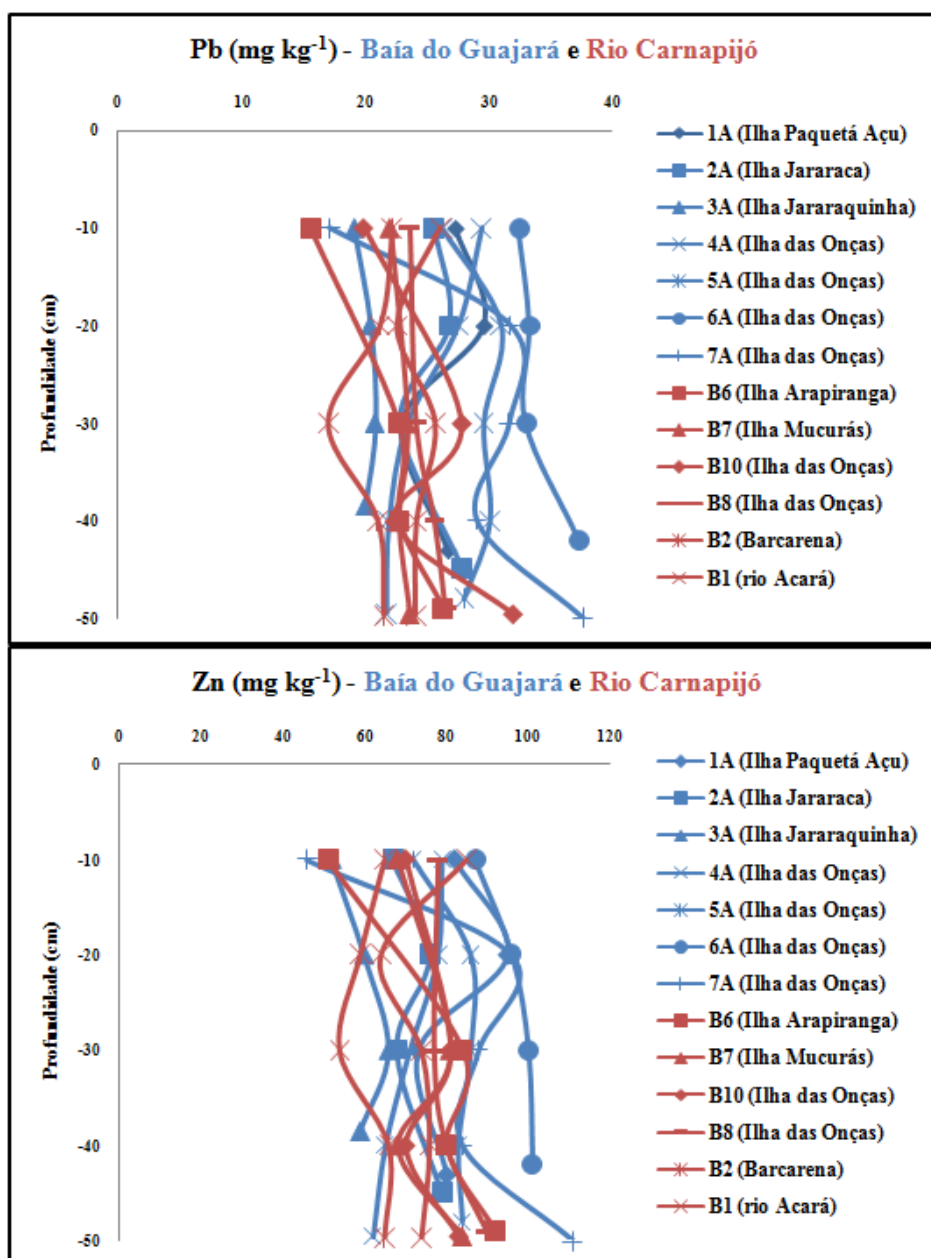


Figura 35 - Comportamento do Pb e Zn ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó.

Utilizando-se o coeficiente de Pearson, o qual avalia a existência de correlação linear entre duas variáveis X e Y, foram construídas matrizes de correlação, que fornecem o grau de relação entre as variáveis dependentes e independentes da população abordada. Os valores intermediários podem indicar fortes correlações ($0,8 \leq R \leq 1$), medianas correlações ($0,6 \leq R \leq 0,8$), fracas correlações ($0,3 \leq R \leq 0,6$) e muito fracas correlações ($0 \leq R \leq 0,3$). Essas matrizes foram obtidas com auxílio do software Statistic 7.0 da Statsoft, nas quais as correlações mais significativas estão destacadas em vermelho®.

As matrizes elaboradas com as diversas amostras ao longo de cada testemunho de sedimentos de fundo na margem oeste da baía do Guajará mostram fortes correlações entre os diversos metais e entre os metais e Al, com exceção do testemunho 4A, os metais e o Fe, com exceção do testemunho 4A, e os metais e o Mg. Nota-se a ausência de correlação entre os metais e a matéria orgânica, com exceção dos testemunhos 1A e 5A que apresentaram significativas correlações (Figuras 36 e 37).

Para os sedimentos de fundo do rio Carnapijó, as matrizes elaboradas com as amostras ao longo de cada testemunho, como no caso dos testemunhos da outra área, mostram fortes correlações entre os diversos metais e entre os metais e Al, com exceção do testemunho B8, os metais e o Fe, com exceção do testemunho B8, e os metais e o Mg. Novamente nota-se a ausência de correlação com a matéria orgânica (Figuras 38 e 39).

Matrix de Correlação $p < 0,05$; N= 4									
1A	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,94	1,00							
Ni	1,00	0,94	1,00						
Pb	0,91	0,76	0,93	1,00					
Zn	0,97	0,92	0,98	0,94	1,00				
Al	0,88	0,91	0,84	0,62	0,74	1,00			
Fe	0,86	0,86	0,89	0,85	0,95	0,58	1,00		
Mg	0,99	0,92	0,98	0,90	0,94	0,90	0,80	1,00	
M. O.	0,90	0,96	0,92	0,80	0,95	0,74	0,97	0,85	1,00

Matrix de Correlação $p < 0,05$; N= 4									
2A	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,75	1,00							
Ni	0,98	0,79	1,00						
Pb	0,39	0,89	0,42	1,00					
Zn	0,76	0,98	0,83	0,82	1,00				
Al	0,86	0,63	0,93	0,21	0,74	1,00			
Fe	0,76	0,93	0,72	0,85	0,84	0,46	1,00		
Mg	0,75	0,89	0,86	0,64	0,96	0,86	0,68	1,00	
M. O.	-0,57	-0,88	-0,70	-0,75	-0,95	-0,70	-0,64	-0,96	1,00

Matrix de Correlação $p < 0,05$; N= 4									
3A	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,94	1,00							
Ni	0,97	0,98	1,00						
Pb	0,96	0,96	1,00	1,00					
Zn	0,98	0,99	0,99	0,98	1,00				
Al	0,99	0,88	0,93	0,93	0,95	1,00			
Fe	0,93	0,99	0,99	0,98	0,98	0,88	1,00		
Mg	0,98	0,85	0,90	0,90	0,92	1,00	0,84	1,00	
M. O.	0,61	0,81	0,70	0,64	0,73	0,50	0,77	0,45	1,00

Matrix de Correlação $p < 0,05$; N= 5									
4A	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,94	1,00							
Ni	0,85	0,85	1,00						
Pb	0,76	0,85	0,48	1,00					
Zn	0,78	0,90	0,64	0,96	1,00				
Al	0,56	0,54	0,75	0,36	0,58	1,00			
Fe	0,55	0,27	0,25	0,25	0,16	0,27	1,00		
Mg	0,91	0,95	0,69	0,96	0,96	0,52	0,37	1,00	
M. O.	0,03	-0,11	-0,44	0,32	0,12	-0,16	0,59	0,18	1,00

Figura 36 - Matrizes de correlação ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará.

Matrix de Correlação $p < 0,05$; N = 5									
5A	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,73	1,00							
Ni	0,79	0,92	1,00						
Pb	0,94	0,89	0,86	1,00					
Zn	0,84	0,85	0,98	0,85	1,00				
Al	0,92	0,85	0,96	0,92	0,98	1,00			
Fe	0,82	0,78	0,87	0,77	0,90	0,88	1,00		
Mg	0,94	0,91	0,94	0,97	0,94	0,97	0,90	1,00	
M. O.	0,71	0,58	0,83	0,65	0,90	0,88	0,68	0,74	1,00

Matrix de Correlação $p < 0,05$; N = 4									
6A	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,82	1,00							
Ni	0,87	0,87	1,00						
Pb	0,61	0,87	0,52	1,00					
Zn	0,95	0,91	0,97	0,63	1,00				
Al	0,77	1,00	0,83	0,90	0,86	1,00			
Fe	0,95	0,93	0,96	0,68	1,00	0,89	1,00		
Mg	0,80	1,00	0,83	0,91	0,88	1,00	0,91	1,00	
M. O.	-0,44	-0,84	-0,49	-0,95	-0,54	-0,89	-0,59	-0,87	1,00

Matrix de Correlação $p < 0,05$; N = 5									
7A	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,99	1,00							
Ni	0,98	0,98	1,00						
Pb	1,00	0,99	0,99	1,00					
Zn	1,00	0,99	0,97	0,99	1,00				
Al	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99	1,00			
Fe	0,97	0,98	0,98	0,98	0,97	0,99	1,00		
Mg	0,99	1,00	0,99	0,99	0,98	1,00	0,99	1,00	
M. O.	0,18	0,16	0,25	0,20	0,15	0,24	0,34	0,24	1,00

Figura 37 - Matrizes de correlação ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará.

As correlações (Figuras 38 e 39) ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Carnapijó mostram fortes correlações entre os diversos metais e entre os metais e Al com exceção do testemunho B8, Fe com exceção do testemunho B8, Mg e ausência de correlação com a matéria orgânica.

Matrix de Correlação $p < 0,05$; N = 4									
B6	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,99	1,00							
Ni	0,99	0,99	1,00						
Pb	0,98	0,99	0,97	1,00					
Zn	0,97	0,99	0,97	0,99	1,00				
Al	0,97	0,99	0,96	1,00	1,00	1,00			
Fe	0,91	0,94	0,93	0,94	0,98	0,96	1,00		
Mg	1,00	0,99	0,99	0,99	0,97	0,97	0,90	1,00	
M. O.	0,47	0,47	0,55	0,39	0,51	0,43	0,63	0,41	1,00

Matrix de Correlação $p < 0,05$; N = 4									
B7	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,71	1,00							
Ni	0,88	0,89	1,00						
Pb	0,88	0,80	0,76	1,00					
Zn	0,83	0,97	0,90	0,92	1,00				
Al	0,87	0,93	1,00	0,79	0,94	1,00			
Fe	0,87	0,96	0,97	0,86	0,98	0,99	1,00		
Mg	0,74	1,00	0,92	0,80	0,97	0,95	0,97	1,00	
M. O.	0,69	0,37	0,74	0,28	0,40	0,68	0,57	0,43	1,00

Figura 38 - Matrizes de correlação ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Carnapijó.

Matrix de Correlação p < 0,05; N = 5									
B10	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,89	1,00							
Ni	0,85	0,98	1,00						
Pb	0,96	0,92	0,93	1,00					
Zn	0,85	0,88	0,95	0,96	1,00				
Al	0,90	1,00	0,98	0,94	0,90	1,00			
Fe	0,79	0,70	0,79	0,90	0,95	0,73	1,00		
Mg	0,87	0,99	1,00	0,94	0,94	0,99	0,78	1,00	
M. O.	0,58	0,19	0,22	-0,54	-0,47	-0,22	-0,70	-0,23	1,00

Matrix de Correlação p < 0,05; N = 4									
B8	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,81	1,00							
Ni	0,19	0,61	1,00						
Pb	0,99	0,78	0,22	1,00					
Zn	0,86	0,96	0,65	0,87	1,00				
Al	0,65	0,46	-0,41	0,56	0,32	1,00			
Fe	0,62	0,20	0,04	0,71	0,46	0,03	1,00		
Mg	0,97	0,93	0,34	0,94	0,93	0,65	0,43	1,00	
M. O.	-0,09	-0,55	-0,34	-0,02	-0,29	-0,38	0,70	-0,32	1,00

Matrix de Correlação p < 0,05; N = 5									
B2	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,45	1,00							
Ni	0,57	0,95	1,00						
Pb	0,59	0,51	0,75	1,00					
Zn	0,52	0,84	0,93	0,85	1,00				
Al	0,78	0,78	0,88	0,69	0,71	1,00			
Fe	0,44	0,75	0,84	0,83	0,98	0,56	1,00		
Mg	0,69	0,89	0,94	0,67	0,78	0,98	0,63	1,00	
M. O.	-0,85	-0,67	-0,68	-0,50	-0,70	-0,65	-0,67	-0,66	1,00

Matrix de Correlação p < 0,05; N = 5									
B1	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mg	M. O.
Cu	1,00								
Cr	0,94	1,00							
Ni	0,91	0,98	1,00						
Pb	0,93	0,79	0,71	1,00					
Zn	0,98	0,93	0,94	0,86	1,00				
Al	0,98	0,94	0,93	0,88	0,99	1,00			
Fe	0,73	0,80	0,89	0,45	0,85	0,82	1,00		
Mg	0,91	1,00	0,98	0,74	0,90	0,91	0,80	1,00	
M. O.	-0,18	-0,39	-0,51	0,15	-0,30	-0,32	-0,70	-0,46	1,00

Figura 39 - Matrizes de correlação ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo do rio Carnapijó.

6.5. COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS DE Pb

As composições isotópicas de Pb foram determinadas ao longo dos testemunhos, para identificar variações das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ como indicadoras de possível crescimento de contribuição de fontes antropogênicas ao longo das últimas décadas. Em algumas amostras da baía do Guajará e do rio Carnapijó foram analisadas em duplicatas nos espectrômetros TIMS e ICP-MS(*), as quais mostraram valores similares das razões como é o caso das amostras 3A-01, B1-1 que obtiveram valores similares (Tabela 12).

Para os testemunhos de sedimentos de fundo, localizados na margem oeste da baía do Guajará, as variações isotópicas indicam uma leve tendência de diminuição da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ da base para o topo da maioria dos testemunhos. Essa diminuição é mais acentuada no caso dos testemunhos 2A (ilha Jararaca) cuja razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ varia de 1,189 a 1,181 e 5A (ilha das Onças) varia de 1,197 a 1,189. O testemunho 7A mostra uma diminuição brusca na porção mais superficial (1,180) em relação as outras fatias (1,192-1,196). Os testemunhos 4A e 6A, ambos da ilha das Onças, apresentaram praticamente nenhuma variação isotópica com valores $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ altas (1,193-1,199 e 1,196-1,198, respectivamente). Quando comparados com o valor estimado para o background ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,196 \pm 0,004$, Oliveira *et al.*, 2016), as assinaturas isotópicas desses dois testemunhos são tipicamente geogênicas. De modo geral, as diminuições observadas nos testemunhos ocorrem nas porções mais superficiais dos testemunhos, entre 20 cm e a superfície (Figura 40). As variações de teores de Pb trocável (biodisponível) entre as diferentes fatias de um testemunho ou entre testemunhos não mostram nenhuma correlação com as variações da assinatura isotópica.

No rio Carnapijó os testemunhos de sedimentos de fundo apresentaram razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ consideradas constantes e, em geral, maiores que nos testemunhos da margem oeste da baía do Guajará, apontando contribuição apenas geogênica (figura 39). As concentrações de Pb trocável foram bastante constante em todas as amostras analisadas, com valores entre aproximadamente 20 e 28 mg kg^{-1} , excetuando-se alguns valores um pouco menores (14-17 mg kg^{-1}) e um valor mais elevado (32 mg kg^{-1}). Ao longo dos testemunhos, os teores aumentam ou diminuem sem nenhuma correlação com as variações de razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. O testemunho B2 (Barcarena) apresentou variação da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ com amplitude maior em relação aos outros testemunhos (1,186-1,199), sem variação de concentração de Pb, com um valor de razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,186 na fatia 11-20 cm, sugerindo uma possível influência antropogênica.

No testemunho B10 (ilha das Onças) um valor anômalo da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,182 foi encontrado na fatia mais profunda (41-50 cm), associado a uma concentração de Pb nitidamente maior (31,9 mg kg^{-1}) em relação às fatias mais superficiais (19,9-27,8 mg kg^{-1}) e a todos os outros testemunhos. Esses valores podem representar um ponto de contaminação muito localizado, na época de deposição do sedimento.

Tabela 12 - Resultados das razões isotópicas de Pb (lixiviação) obtidas por TIMS e ICP-MS* em testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijô.

Amostras e Profundidade (cm)	Localização	Pb (mg kg ⁻¹)	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	2σ	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	2σ
Baía do Guajará											
1A-01 (0-10)	Ilha Paquetá Açú	27,3	18,607	0,015	15,654	0,019	38,567	0,062	2,073	1,189	0,00001
1A-02 (11-20)	Ilha Paquetá Açú	29,6	18,715	0,015	15,676	0,019	38,758	0,062	2,071	1,194	0,00001
1A-03 (21-30)	Ilha Paquetá Açú	23	18,736	0,015	15,663	0,019	38,764	0,062	2,069	1,196	0,00002
1A-04 (31-43)	Ilha Paquetá Açú	26,7	18,676	0,015	15,671	0,019	38,721	0,062	2,073	1,192	0,00002
2A-01 (0-10)	Ilha Jararaca	25,6	18,515	0,015	15,684	0,019	38,500	0,061	2,079	1,181	0,00002
2A-02 (11-20)	Ilha Jararaca	26,8	18,569	0,015	15,651	0,019	38,510	0,061	2,074	1,186	0,00003
2A-03 (21-30)	Ilha Jararaca	22,8	18,604	0,016	15,672	0,019	38,594	0,062	2,074	1,187	0,00002
2A-04 (31-45)	Ilha Jararaca	27,9	18,613	0,015	15,653	0,019	38,585	0,062	2,073	1,189	0,00003
3A-01 (0-10)	Ilha Jararaquinha	19,1	18,649	0,015	15,674	0,019	38,693	0,062	2,075	1,190	0,00005
3A-01 (0-10)*	Ilha Jararaquinha	19,1	18,639	0,0002	15,667	0,0002	38,648	0,001	2,074	1,190	0,000003
3A-02 (11-20)	Ilha Jararaquinha	20,4	18,733	0,016	15,681	0,019	38,830	0,062	2,073	1,195	0,00002
3A-03 (21-30)	Ilha Jararaquinha	20,8	18,666	0,015	15,669	0,019	38,723	0,062	2,075	1,191	0,00002
3A-04 (31-38,5)	Ilha Jararaquinha	20	18,602	0,016	15,662	0,019	38,642	0,063	2,077	1,188	0,00002
4A-01 (0-10)	Ilha das Onças	29,4	18,728	0,015	15,695	0,019	38,832	0,063	2,074	1,193	0,00002
4A-02 (11-20)	Ilha das Onças	27,5	18,891	0,016	15,752	0,019	39,116	0,064	2,071	1,199	0,00003
4A-03 (21-30)	Ilha das Onças	23,4	18,807	0,016	15,734	0,020	38,989	0,067	2,073	1,195	0,00003
4A-04 (31-40)	Ilha das Onças	21,9	18,761	0,016	15,715	0,020	38,886	0,065	2,073	1,194	0,00003
4A-05 (41-49,5)	Ilha das Onças	21,7	18,773	0,015	15,694	0,019	38,857	0,062	2,070	1,196	0,00003
5A-01 (0-10)	Ilha das Onças	26,2	18,653	0,016	15,685	0,019	38,696	0,062	2,075	1,189	0,00003
5A-02 (11-20)	Ilha das Onças	31	18,669	0,016	15,683	0,019	38,706	0,063	2,073	1,190	0,00004
5A-03 (21-30)	Ilha das Onças	29,6	18,666	0,015	15,670	0,019	38,716	0,062	2,074	1,191	0,00003
5A-04 (31-40)	Ilha das Onças	30,1	18,710	0,015	15,707	0,019	38,813	0,062	2,074	1,191	0,00001
5A-05 (41-48)	Ilha das Onças	28	18,776	0,015	15,690	0,019	38,850	0,062	2,069	1,197	0,00003
6A-01 (0-10)	Ilha das Onças	32,4	18,835	0,016	15,752	0,019	39,093	0,064	2,076	1,196	0,00003
6A-02 (11-20)	Ilha das Onças	33,3	18,832	0,015	15,744	0,019	39,061	0,063	2,074	1,196	0,00002
6A-03 (21-30)	Ilha das Onças	33	18,788	0,015	15,712	0,019	38,924	0,062	2,072	1,196	0,00003
6A-04 (31-42)	Ilha das Onças	37,3	18,836	0,015	15,720	0,019	39,000	0,062	2,071	1,198	0,00001
7A-01 (0-10)	Ilha das Onças	17,1	18,465	0,015	15,654	0,019	38,479	0,062	2,084	1,180	0,00004
7A-02 (11-20)	Ilha das Onças	31,7	18,710	0,015	15,681	0,019	38,793	0,062	2,073	1,193	0,00003
7A-03 (21-30)	Ilha das Onças	31,6	18,776	0,015	15,727	0,019	38,968	0,062	2,075	1,194	0,00002
7A-04 (31-40)	Ilha das Onças	29	18,846	0,016	15,761	0,019	39,109	0,063	2,075	1,196	0,00003
7A-05 (41-50)	Ilha das Onças	37,6	18,722	0,015	15,707	0,019	38,857	0,062	2,075	1,192	0,00002
Rio Carnapijô											
B1-1 (0-10)	Rio Acará	26,1	18,825	0,030	15,688	0,032	38,900	0,102	2,066	1,200	0,00073
B1-1 (0-10)*	Rio Acará	26,1	18,846	0,0002	15,711	0,0002	38,959	0,001	2,067	1,200	0,00001
B1-3 (21-30)	Rio Acará	25,7	18,906	0,023	15,769	0,028	39,176	0,094	2,072	1,199	0,00072
B1-4 (31-40)	Rio Acará	24,2	18,861	0,023	15,717	0,028	39,008	0,093	2,068	1,200	0,00072
B1-5 (41-49,7)	Rio Acará	24,1	18,938	0,023	15,774	0,029	39,218	0,095	2,071	1,201	0,00073
B2-1 (0-10)	Barcarena	22,2	18,687	0,022	15,672	0,028	38,748	0,093	2,074	1,192	0,00072
B2-1 (0-10)*	Barcarena	22,2	18,446	0,011	15,468	0,010	38,244	0,025	2,073	1,193	0,00005
B2-2 (11-20)	Barcarena	21,2	18,588	0,023	15,680	0,028	38,656	0,093	2,080	1,186	0,00071
B2-3 (21-30)	Barcarena	17	18,702	0,023	15,653	0,028	38,716	0,093	2,070	1,195	0,00072
B2-4 (31-40)	Barcarena	21	18,741	0,023	15,631	0,028	38,711	0,093	2,066	1,199	0,00072
B2-5 (41-49,7)	Barcarena	21,5	18,585	0,023	15,623	0,028	38,518	0,093	2,072	1,190	0,00071
B5 (0-5)	Barcarena	14,3	18,629	0,022	15,668	0,028	38,700	0,093	2,077	1,189	0,00072
B6-1 (0-10)	Ilha Arapiranga	15,6	18,755	0,023	15,662	0,028	38,792	0,093	2,068	1,197	0,00072
B6-2 (10-20)	Ilha Arapiranga	--	18,787	0,023	15,703	0,029	38,931	0,094	2,072	1,196	0,00072
B6-3 (21-30)	Ilha Arapiranga	22,7	18,687	0,001	15,605	0,001	38,677	0,003	2,070	1,197	0,00001
B6-4 (31-40)	Ilha Arapiranga	22,8	18,705	0,007	15,623	0,007	38,715	0,017	2,070	1,197	0,00003
B6-5 (41-49,5)	Ilha Arapiranga	26,3	18,737	0,005	15,642	0,005	38,781	0,012	2,070	1,198	0,00001
B7-1 (0-10)	Ilha Mucurás	22	18,683	0,003	15,620	0,003	38,705	0,007	2,072	1,196	0,00001
B7-2 (11-20)	Ilha Mucurás	--	18,773	0,001	15,695	0,001	38,887	0,001	2,071	1,196	0,00001
B7-3 (21-30)	Ilha Mucurás	23,4	18,692	0,003	15,625	0,003	38,720	0,007	2,071	1,196	0,00001
B7-4 (31-40)	Ilha Mucurás	22,7	18,701	0,004	15,655	0,003	38,758	0,007	2,073	1,195	0,00002
B7-5 (41-49,5)	Ilha Mucurás	23,6	18,767	0,0003	15,689	0,0002	38,447	0,401	2,049	1,196	0,00001
B8-1 (0-10)	Atrás da Ilha das Onças	23,6	18,777	0,001	15,662	0,001	38,834	0,004	2,068	1,199	0,00002
B8-2 (11-20)	Atrás da Ilha das Onças	--	18,776	0,002	15,654	0,002	38,827	0,005	2,068	1,199	0,00001
B8-3 (21-30)	Atrás da Ilha das Onças	24,1	18,734	0,003	15,643	0,002	38,760	0,005	2,069	1,198	0,00002
B8-4 (31-40)	Atrás da Ilha das Onças	25,6	18,742	0,003	15,656	0,002	38,792	0,006	2,070	1,197	0,00002
B8-5 (41-49,5)	Atrás da Ilha das Onças	26,5	18,744	0,003	15,645	0,002	38,777	0,006	2,069	1,198	0,00002
B10-1 (0-10)	Atrás da Ilha das Onças	19,9	18,726	0,003	15,652	0,003	38,761	0,006	2,070	1,196	0,00003
B10-2 (11-20)*	Atrás da Ilha das Onças	--	18,736	0,001	15,683	0,001	38,825	0,002	2,072	1,195	0,00002
B10-3 (21-30)	Atrás da Ilha das Onças	27,8	18,715	0,001	15,673	0,001	38,783	0,003	2,072	1,194	0,00001
B10-4 (31-40)	Atrás da Ilha das Onças	22,4	18,693	0,001	15,663	0,001	38,744	0,003	2,073	1,194	0,00002
B10-5 (41-49,5)	Atrás da Ilha das Onças	31,9	18,492	0,001	15,650	0,001	38,484	0,002	2,081	1,182	0,00001

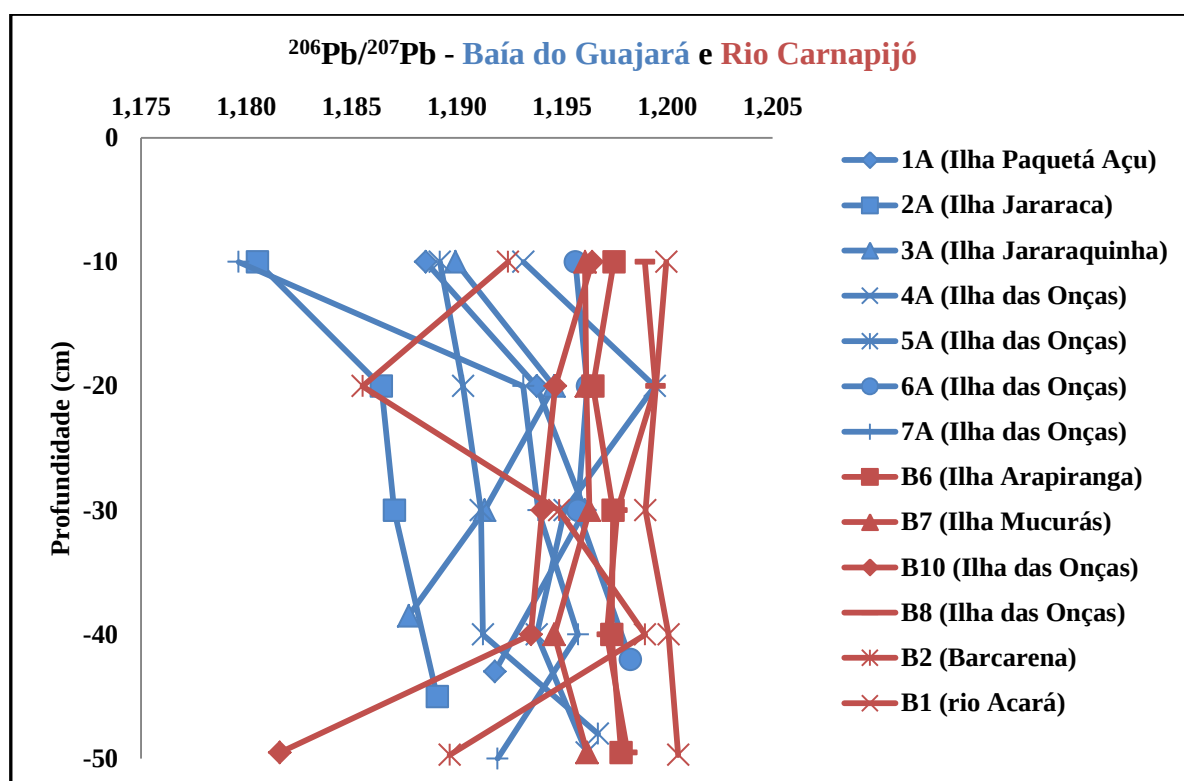


Figura 40 - Comportamento da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ao longo dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó.

7. INTERPRETAÇÕES E DISCUSSÃO

Ao longo dos últimos 45-50 anos que correspondem ao período de deposição dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó observou-se um comportamento similar, com um aumento da fração areia, junto com uma diminuição das frações silte e argila da base para o topo. De ponto de vista mineralógico, não há diferenças ao longo dos testemunhos dos argilominerais presentes nas amostras (esmectita, illita, caulinita) além do quartzo, mostrando que, provavelmente, não teve mudanças na proveniência dos sedimentos, como era de se esperar tendo em vista o intervalo de tempo muito curto ao qual correspondem os testemunhos. Essa composição mineralógica para os testemunhos dos sedimentos de fundo das duas áreas é coerente com os resultados mineralógicos obtidos anteriormente para os sedimentos de fundo da baía do Guajará e do rio Guamá (Corrêa & Pereira, 2002, Saraiva, 2007, e Santos *et al.*, 2012)

Os testemunhos de sedimento de fundo apresentaram excelente correlações entre os metais pesados e desses metais com o Al, Fe e Mg, não apresentando correlação com a matéria orgânica tanto na margem oeste da baía quanto no rio Carnapijó. As correlações com Fe e Al apontam o papel dos argilominerais e dos óxidos hidróxidos de Fe na complexação dos metais. Como já foi sugerido para as amostras superficiais (Oliveira *et al.*, 2015), a ausência de correlação com matéria orgânica pode ser explicada pelo fato de que a eficiência da matéria orgânica em adsorver compostos químicos depende basicamente de suas propriedades complexantes. Provavelmente, a matéria orgânica existente na maioria dos sedimentos estudados não possui propriedades complexantes satisfatórias de modo a fixar os metais (Lima *et al.*, 2004). Esta deficiência dos grupos funcionais complexantes pode ser relacionada a uma origem da matéria orgânica apenas a partir de restos de vegetação e detritos animais, a qual pode apresentar baixa capacidade de absorção dos metais justificando assim a ausência de correlação. Aparentemente, não há mudança significativa de fonte da matéria orgânica ao longo dos últimos 45-50 anos, e, portanto, não há registro de contribuição significativa de matéria orgânica proveniente dos efluentes domésticos da Cidade de Belém.

Os teores de metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn apresentaram variações ao longo dos testemunhos de sedimento de fundo de ambas as áreas, com aumentos ou diminuição de concentração, contudo, sem nenhum *trend* aparente. Esse comportamento não permite evidenciar uma contribuição antropogênica significativa para os teores de metais pesados nos sedimentos dos setores estudados ao longo dos últimos 45-50 anos. Entretanto, o Pb se destaca dos outros metais apresentando teores mais elevados nos testemunhos da margem oeste da baía do Guajará em relação aos testemunhos do rio Carnapijó.

Essa tendência é observada para todos os testemunhos da margem oeste da Baía o que poderia sugerir que essa diferença seja relacionada a uma incipiente contribuição antropogênica na margem oeste da baía do Guajará. Nesse caso, essa contribuição antropogênica estaria ocorrendo desde os últimos 45-50 anos. Por outro lado, a comparação das composições isotópicas de Pb ao longo dos testemunhos das duas áreas, mostram que ocorre uma diminuição desta razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ apenas nos 20 cm mais superficiais dos testemunhos da margem oeste da baía do Guajará, e não foi observada nos testemunhos do rio Carnapijó. Essa diminuição para valor da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de até 1,180 indica que uma provável contribuição antropogênica ocorreu somente a partir dos últimos 15 anos nos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará.

CAPÍTULO 7

ARTIGO DA PROVENIÊNCIA – Contribuição de Geologia da Amazônia

Assinatura isotópica Sr-Nd-Pb e proveniência de sedimentos de fundo do litoral paraense (Zona Costeira Amazônica)

Oliveira¹, Elma Costa; Lafon, Jean Michel¹

¹ Instituto de Geociências - Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa, CEP: 66075-110, Belém - PA.

Resumo

A proveniência dos sedimentos de fundo em três setores da Zona Costeira Amazônica no litoral paraense (Foz do rio Amazonas, Golfão Marajoara e setor norte das Reentrâncias Paraenses) foi investigada através da geoquímica elementar e isotópica Sr-Nd-Pb. Para os sedimentos de fundo dos três setores, as assinaturas geoquímicas apontam para uma proveniência a partir de unidades geológicas félsicas da crosta continental superior. Os sedimentos do Canal Sul do rio Amazonas, a norte da ilha do Marajó (Foz do rio Amazonas) apresentaram teores menores de Na₂O e K₂O e CIA maior, indicando um maior grau de intemperismo. As assinaturas isotópicas distintas de Sr, Pb e, principalmente, Nd dos sedimentos dos três setores estudados indicam fontes distintas em natureza e idade. Os sedimentos da Foz do rio Amazonas são provenientes predominantemente dos Andes e regiões sub-andinas, como já demonstrado em trabalhos anteriores. As assinaturas de Sr e Pb mais radiogênicas e valores mais negativos de ϵ_{Nd} dos sedimentos da baía do Guajará e rios Carnapijó e Guamá, no setor de Belém (Golfão Marajoara) e dos estuários dos rios Caeté e Maracanã (setor norte das Reentrâncias Paraenses) indicam uma contribuição maior de rochas pré-cambrianas nas suas fontes. As idades modelo Nd-T_{DM} (1,62-1,99 Ga) dos sedimentos do Golfão Marajoara sugerem uma participação predominante das unidades metassedimentares da Faixa Araguaia e subordinada das unidades magmáticas e metamórficas do embasamento da Província Tocantins. As idades modelo Nd-T_{DM} (1,70-2,83 Ga) dos sedimentos dos estuários dos rios Caeté e Maracanã retratam uma forte contribuição das rochas do embasamento pré-cambriano (Fragmentos do Cráton de São Luís e Cinturão Gurupi) que afloram na região costeira do nordeste Paraense.

Palavra-chave: Proveniência; Sedimentos de fundo; Isótopos de Sr-Nd-Pb, zona costeira amazônica.

Abstract

The provenance of the bottom sediments in three areas of the Amazon Coastal Zone (mouth of the Amazon River, Marajoara Gulf and northeastern coast of Pará) was investigated by elemental and Sr-Nd-Pb isotopic geochemistry. The geochemical signatures of the bottom sediments from the three sectors indicate a provenance from felsic geological units of the upper continental crust. Sediments of the Southern Channel of the Amazon River, north of the Marajó island (mouth of the Amazon River) had lower contents of Na₂O and K₂O and a higher CIA, indicating a higher degree of weathering. The distinct isotopic signatures of Sr, Pb and, principally, Nd of bottom sediments of the three studied sectors indicate different sources in nature and age. The sediments of the mouth of the Amazon River derived predominantly from the Andean and sub-Andean regions, as already shown in previous works. The more radiogenic Sr and Pb signatures and more negative ϵ_{Nd} values of the sediments from Guajará Bay and Carnapijó and Guamá rivers, in Belém area (Golfão Marajoara) and from the estuaries of Caeté and Maracanã rivers (northeastern coast of Pará) indicate a greater contribution of Precambrian rocks in their sources. Nd-T_{DM} model ages (1.62-1.99 Ga) of the sediments from the Golfão Marajoara suggest a predominant contribution from the metasedimentary units of the Araguaia Belt and a subordinated contribution from the magmatic and metamorphic basement of Tocantins Province. Nd-T_{DM} model ages (1.70-2.83 Ga) of sediment in the estuaries of Maracanã and Caeté rivers portray a strong contribution of Precambrian basement rocks (Craton Fragments of San Luis and Gurupi Belt) that outcrop in coastal region of northeastern Pará.

Keyword: Provenance; Bottom sediments; Sr-Nd-Pb isotopes; Amazon Coastal Zone.

1. INTRODUÇÃO

Os sedimentos fluviais, estuarinos e costeiros fornecem importantes indicações sobre suas origens e as mudanças ocorridas no ambiente devido às influências naturais. A composição química dos sedimentos fluviais geralmente apresenta variações espaciais relacionadas à proveniência, transporte fluvial e ambiente de deposição (Roig *et al.*, 2005). O uso de traçadores isotópicos em águas, sedimentos entre outros, constitui hoje uma ferramenta de auxílio em estudos de proveniência, processos de intemperismo, recarga, balanço de massa, fluxo de elementos para os oceanos, etc. (Clark & Fritz, 1997; Allègre *et al.*, 1996; Banner, 2004; Millot *et al.*, 2004; Padoan *et al.*, 2011; Miller *et al.*, 2015).

Estudos isotópicos realizados em rios e estuários têm mostrado que as variações de razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e concentração de Sr são principalmente causadas pela mistura de águas de origens variadas com diferentes razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e conteúdo de Sr resultantes da interação rocha-água de diferentes tipos de rocha.

As variações naturais da composição isotópica do Pb são úteis como traçadores na avaliação de fontes naturais e de possíveis contribuições antropogênicas. O método Sm-Nd também é uma ferramenta fundamental para auxiliar na determinação da proveniência das rochas sedimentares. A inferência de prováveis áreas fonte de sedimentos é possível pelo fato de que cada associação litoestratigráfica ter uma assinatura isotópica distinta de Nd, sobretudo em função da idade de formação do substrato rochoso. Rochas vulcânicas diretamente derivadas do manto, como ocorrem em ambiente de arco de ilhas ou arco magmático continental recentes, forneçam parâmetros isotópicos diferentes (ϵ_{Nd} positivo, idade modelo T_{DM} jovem) daquelas de uma região cratônica formada por unidades geológicas pré-cambrianas (ϵ_{Nd} negativo, idade modelo T_{DM} antiga) (Faure & Mensing, 2005). A assinatura isotópica geralmente se mantém inalterada durante a atuação dos processos de intemperismo, transporte e deposição nas bacias sedimentares (Goldstein & Jacobsen, 1988; McLennan *et al.*, 1990; Allègre *et al.*, 1996; Borba *et al.*, 2003; Banner, 2004; Dhuimeet *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2012). Entretanto, os efeitos de fracionamento mineralógico e concentração de minerais pesados durante o transporte e deposição podem modificar significativamente a composição isotópica dos sedimentos fluviais (Garçon *et al.*, 2013, 2014).

No Brasil, ainda há poucos estudos de proveniência envolvendo isótopos radiogênicos em sedimentos fluviais e costeiros (Borba *et al.*, 2003; Roig *et al.*, 2005; Mahiques *et al.*, 2008). A maior parte dessas pesquisas se concentrou na porção norte do Brasil, onde foram realizados vários estudos geoquímicos e isotópicos Sr-Pb-Nd no sistema hidrográfico do rio Amazonas.

Os estudos isotópicos Sr-Pb-Nd pioneiros realizados ao longo do rio Amazonas, desde a região andina até o estuário no Oceano Atlântico e a pluma de sedimentos na costa amapaense mostraram que os sedimentos são derivados predominantemente dos Andes, com contribuição incipiente das áreas cratônicas (Basuet *et al.*, 1990; Allègre *et al.*, 1996; McDaniel *et al.*, 1997; Parra & Pujos, 1998). Na pluma de sedimentos do rio Amazonas na costa amapaense, as composições isotópicas de Pb e Nd forneceram valores de 18,94 a 19,28 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, de 15,68 a 15,73 para a razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e de 38,9 a 39,15 para a razão $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, junto com valores de 0,512056 a 0,512129 para a razão $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, com ϵ_{Nd} entre -9,77 a -11,35 (McDaniel *et al.*, 1997).

Em lamas marinhas da desembocadura do rio Amazonas e da costa da Guiana francesa, valores da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e ϵ_{Nd} de 0,7253-0,7265 e -11,5 e de 0,7245-0,7277 e de -12,2 a -11,11 foram respectivamente encontradas (Parra & Pujos, 1998). Recentemente, Rousseau *et al.*, (2015) determinaram valores médio de ϵ_{Nd} de -8,9 e -10,7 para sedimentos em suspensão e material dissolvido no estuário do rio Amazonas enquanto que material dissolvido do Oceano Atlântico apresentou ϵ_{Nd} de -12,1. Zhang *et al.*, (2015) encontraram valores de ϵ_{Nd} entre -11,15 e -9,07 para sedimentos de fundo na desembocadura do rio Amazonas.

Ao longo do rio Amazonas e tributários, vários estudos da assinatura isotópica Pb-Sr-Nd foram realizados, sobretudo em material em suspensão. Os sedimentos do rio Solimões indicam uma forte contribuição dos sedimentos andinos, enquanto que os sedimentos do rio Madeira apontam uma contribuição de rochas basálticas do Equador (Viers *et al.*, 2008). As assinaturas isotópicas Sr-Pb-Nd dos sedimentos quaternários e atuais das planícies de inundação ao longo do rio Solimões indicam fontes variando de natureza félsica a magmática básica, refletindo as fontes do cráton Amazônico e do arco continental andino (Horbe *et al.*, 2014). Dados Sr-Nd de sedimentos de planície de inundação do rio Amazonas na região de Óbidos demonstraram a influência dos rios Solimões e Madeira (Roddaz *et al.*, 2014). O material em suspensão dos rios Solimões, Madeira, Amazonas e seus afluentes apresentou assinatura isotópica de Sr com baixas razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,705-0,710) no rio Solimões e seus afluentes, razões mais elevadas (0,717-0,718) no rio Madeira e razões muito radiogênicas ($> 0,720$) nos rios Negro e Tapajós, indicam fontes do embasamento proterozoico para esses últimos (Santos *et al.*, 2014). No baixo curso do rio Tapajós as razões isotópicas bastante radiogênicas de Sr e Pb junto com ϵ_{Nd} entre -9,6 e -21,1 retratam a proveniência dos sedimentos essencialmente pela erosão das unidades félsicas do embasamento paleoproterozoico (Medeiros Filho *et al.*, 2016).

O objetivo do trabalho é verificar por meio da geoquímica de elementos e da composição isotópica de Sr-Nd-Pb de sedimentos de fundo as diferenças entre o principal sistema estuarino da Zona Costeira Amazônica que é a foz do rio Amazonas com outros estuários de menor porte do litoral paraense e relacionar com as possíveis fontes desses sedimentos. Para essa finalidade, foram escolhidos um local representativo da foz do Amazonas, como referência, o estuário do rio Pará que representa também um estuário importante (“foz” do rio Tocantins e Araguaia) e estuários de rio menor com bacia hidrográfica mais restrita como os rios Maracanã e Caeté no nordeste paraense.

A Zona Costeira Amazônica (ZCA) representa a região litorânea norte do Brasil, compreendida entre o rio Oiapoque no Amapá (na fronteira com a Guiana Francesa) e a baía de São Marcos no estado do Maranhão. Abrange, portanto, as faixas costeiras dos estados do Amapá, Pará e Maranhão, com extensão de cerca 2250 km. A ZCA está dividida em cinco setores do norte para sul, (1) Setor de campos lamosos do Amapá, (2) Cabo Norte, (3) Foz do Amazonas e o Golfão Marajoara, (4) Reentrâncias Paraenses e Maranhenses e o (5) Golfão Maranhense (Souza Filho *et al.*, 2005). As áreas de estudo estão localizadas nos setores da Zona Costeira Amazônica no litoral paraense (Foz do rio Amazonas, Golfão Marajoara e setor norte das reentrâncias Paraenses).

O rio Amazonas nasce da união dos rios Negro e Solimões e representa o principal aporte de material sedimentar em direção ao oceano Atlântico. A bacia do rio Amazonas constitui a mais extensa rede hidrográfica do globo terrestre, que ocupa uma área total de 6.925.674 km². Em seu baixo curso, os principais tributários como os rios Tapajós, Xingu, Trombetas, Jari e Paru traz uma contribuição reduzida no aporte de sedimentos devido ao baixo relevo dos escudos Pré-Cambrianos (Allègre *et al.*, 1996; McDaniel *et al.*, 1997; Roddaz *et al.*, 2005). Segundo Gibbs (1967), mais de 80% da carga anual de material em suspensão ($\approx 5 \times 10^8$ toneladas) do rio Amazonas é formado por silte e argila, derivados dos Andes e a média da carga em suspensão próxima a foz do rio atinge valores de 125 mg L⁻¹ nos meses chuvosos. A sedimentação fina predominante ao longo da costa do Amapá é representada por silte argiloso, argila siltica e areia siltica e está associada principalmente a pluma do rio Amazonas. Os processos hidrodinâmicos são responsáveis pela variação textural dos sedimentos que apresentam uma mineralogia composta por argilominerais, principalmente esmectita, illita, clorita e caulinita, proveniente dos Andes, da erosão das margens e da remobilização dos sedimentos terciários da bacia amazônica (Corrêa & Ávila, 2001; Guyot *et al.*, 2007). Na proximidade da foz, antes de formar o estuário à norte da ilha do Marajó, o rio Amazonas se divide em dois canais, o Canal Norte que é formado predominantemente por águas do rio Amazonas, enquanto o Canal Sul tem contribuição de águas do rio Xingu (Corrêa & Ávila, 2001).

A baía do Guajará, formada pelo encontro dos rios Guamá e Acará margeia a oeste a cidade de Belém e prolonga-se mais a norte da cidade onde se encontra com a baía do Marajó. Essa última, junto com o rio Pará, constitui o sistema estuarino do Sul na foz do rio Amazonas (sistema estuarino rio Pará - baía do Marajó). A dinâmica das águas, as variações sazonais extremas são fatores importantes que influenciam na concentração do material em suspensão e na complexidade dos processos de sedimentação (Gregório & Mendes, 2009).

A área se caracteriza por unidades geológicas dos períodos Neógeno e Quaternário. Fazem parte deste contexto sedimentos neogênicos da Formação Barreiras, sedimentos Pós-Barreiras do Quaternário e sedimentos holocênicos (Rosseti, 2001).

Os estuários dos rios Maracanã e Caeté estão localizados na mesorregião nordeste do Pará na Planície Costeira Bragantina, a leste do estuário do rio Pará distante aproximadamente de 210 km de Belém e com distância entre os dois estuários de aproximadamente 150 km. Segundo Souza Filho & El-Robrini (1996), a área costeira de Bragança é subdividida em três unidades geomorfológicas como Planície Aluvial, Planície Estuarina e Planície Costeira. Nesse setor do nordeste paraense, a planície costeira amazônica tem contato com as rochas do embasamento do Pré-Cambriano constituindo o Fragmento Cratônico de São Luís da Província Parnaíba (Almeida *et al.*, 1977; Hasui *et al.*, 1984).



Figura 1 - Mapa da porção norte do litoral paraense com localização das áreas estudadas e dos pontos de amostragem (Canal Sul da foz do rio Amazonas: amostra 8A; Golfão Marajoara: amostras IC-03 e IG-06 – Rio Guamá; amostras B1 e B2 – Rio Carnapijó, amostras 4A e 6A – Baia do Guajará; Reentrâncias Paraense: amostras M1 e M2 – estuário do Rio Maracanã; amostras FDE-1 e FDO-2 – estuário do Rio Caeté)

2. CONTEXTO HIDROGRÁFICO E GEOLÓGICO

- Hidrografia:

As bacias hidrográficas brasileiras e, em particular do estado do Pará são delimitadas de acordo com resolução do CNRH (Conselho Nacional de Recursos Hídricos), com base na classificação de Pfafstetter (1989).

A foz do rio Amazonas pertence à região hidrográfica amazônica enquanto que a baía do Guajará faz parte da região hidrográfica do Tocantins/Araguaia que engloba a bacia hidrográfica do rio Tocantins até a foz no oceano Atlântico. Em escala menor, a baía do Guajará, corresponde à principal conexão entre a sub-bacia do rio Guamá-Moju (Pará) e a baía do Marajó (Pará) que pertence ao sistema hidrográfico da sub-baía do rio Pará (IBGE, 2000). O rio Carnapijó faz também a ligação entre o rio Pará e a baía do Guajará. Com área total aproximadamente de 87.000 km², a sub-bacia do Guamá-Mojú tem como drenagens os rios Guamá, Moju, Acará e Capim (www.sesmas.pa.gov.br/diretorias/recursos-hidricos/gesir/). No rio Guamá a influência da maré é observada até a cidade de São Miguel do Guamá (Pará), a aproximadamente 120 km da baía do Guajará. Esta influência alcança também as cidades de Moju e Acará, localizadas as margens dos rios homônimos, há 24 km de distância (Gregório & Mendes, 2009). A baía do Guajará está sob influência desses rios, porém recebe também forte influência do rio Pará e, portanto, dos rios Tocantins e Araguaia.

A região hidrográfica Costa Atlântica – Nordeste Ocidental no estado do Pará, ocupa em torno de 10% da área do estado e consiste da região hidrográfica dos rios que deságuam no Oceano Atlântico, como os rios Marapanim, Maracanã, e Caeté e Urumajó. É limitada a leste pela região hidrográfica do Parnaíba. Apesar de serem considerados como pertencente à sub-bacia do rio Guamá, os rios Caeté e Marapanim formam sub-bacias independentes sem conexão com os outros rios Guamá, Mojú, Capim, Acará etc. (Silva, 2014). O rio Caeté tem em torno de 150 km de comprimento com uma sub-bacia de cerca de 2200 km² de extensão. Deságua na Baía de Caeté -Urumajó, próximo à cidade de Bragança. A sub-bacia do rio Maracanã ocupa uma área em torno de 3500 km². O rio tem aproximadamente 100 km de comprimento e forma um estuário de cerca de 20 km junto com o rio Caripi.

- Geologia:

Em todo o litoral paraense, predominam unidades geológicas dos períodos Neógeno e Quaternário. Fazem parte deste contexto a Formação Pirabas (calcários cinzas e amarelados intercalados com lamitos e arenitos calcários de idade do final do Oligoceno/Eomioceno) sedimentos neogênicos da Formação Barreiras (lamitos, arenitos e, localmente, conglomerados), sedimentos Pós-Barreiras do Quaternário e sedimentos holocênicos (Rosseti, 2001, 2006). A Formação Pirabas ocorre de forma descontínua, estando exposta ao longo de falésias costeiras, cortes de estradas e minas a céu aberto e em subsuperfície. No Nordeste do Pará, há registros desta formação em algumas localidades no litoral e interior (Távora *et al.*, 2010).

Na porção nordeste do estado do Pará, próximo à divisa com o estado do Maranhão ocorrem ainda os domínios Pré-Cambrianos Fragmento Cratônico de São Luís e Cinturão Gurupi.

O Fragmento São Luís engloba as rochas Pré-Cambrianas de idade principalmente riacianas (2,30 a 2,05 Ga) que afloram próximo à costa atlântica na região limítrofe entre os estados do Pará e Maranhão. É denominado de fragmento cratônico em virtude de estudos de correlação geológica e geocronológica (Hurley *et al.*, 1967; Torquato & Cordani, 1981; Lesquer *et al.*, 1984; Klein & Moura, 2008) que sugerem fortemente que esse terreno seja um fragmento do Cráton Oeste Africano que permaneceu na Plataforma Sul-Americana por ocasião da ruptura continental mesozóica e formação do Oceano Atlântico sul.

É interpretado como um orógeno paleoproterozoico envolvendo pelo menos uma fase acrescionária entre 2,240 e 2,150 Ga, responsável pela geração de seqüências metavulcanossedimentares e dos granitóides cálcio-alcalinos em sistemas de arcos de ilhas, e uma fase colisional entre 2,10 e 2,08 Ma, marcada pelo metamorfismo regional e colocação de granitóides, melhor representada no embasamento do Cinturão Gurupi. O Cinturão Gurupi constitui uma faixa móvel de idade neoproterozoica a eopaleozoica desenvolvida no sudoeste do Fragmento Cratônico de São Luís. Grande parte das unidades geológicas são paleoproterozoicas relacionadas ao Fragmento Cratônico de São Luís, porém nota-se alguns registros de magmatismo neoproterozoico em torno de 732 Ma, 625 Ma e 549 Ma (Klein *et al.*, 2005a,b; Palheta *et al.*, 2009; Klein & Lopes, 2011; Klein *et al.*, 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletados 11 testemunhos de sedimentos de fundo sendo dois testemunhos na baía do Guajará (4A e 6A), dois no rio Carnapijó (B1 e B2) e dois no rio Guamá (IC03 e IG06), para o setor estuarino do rio Pará nas proximidades de Belém (Golfão Marajoara), dois testemunhos no estuário do rio Maracanã (M1 e M2), dois no estuário do rio Caeté (FDE e FDO-2), representativos do setor norte das Reentrâncias Paraenses e um testemunho no Canal Sul do rio Amazonas (8A), a norte da ilha do Marajó (Foz do rio Amazonas).

Os testemunhos do Golfão Marajoara e do rio Maracanã foram coletados com testemunhador tipo *Russian Peat Borer* (Souza *et al.*, 2008), com profundidade variando de 42cm a 50cm. Os testemunhos do estuário Caeté e do Canal Sul na foz do rio Amazonas foram coletados utilizando tubos de PVC com profundidade de 46 cm a 52 cm.

Os testemunhos da baía do Guajará, rio Carnapijó e estuário Maracanã (4A, 6A, B1, B2, M1 e M2) foram divididos em fatias de 10 cm de espessura, enquanto que os testemunhos do rio Guamá IC03 e IG06 foram divididos em fatias de 5 cm de espessura.

Os testemunhos do estuário Maracanã (FDE, FDO-2) e do Canal Sul (8A) foram fatiados de 1 em 1cm de espessura para os 10 primeiros cm e de 2 em 2cm para as fatias seguintes.

Excetuando-se a amostra 4A, para a qual apenas a fatia do topo foi analisada, foram selecionadas as fatias do topo e da base de cada testemunho para verificar possíveis variações temporais recentes, nos últimos 50-100 anos, que corresponde aproximadamente à espessura de sedimentos (Santos *et al.*, 2012; Oliveira *et al.*, 2015).

As amostras foram desidratadas em estufa a 50°C e desagregadas em gral de ágata. A análise granulométrica da fração total dos sedimentos de fundo, excetuando-se as amostras do rio Guamá que não foram analisadas, foi realizada com o auxílio de um analisador de Tamanho de Partículas por Difração a Laser (Laser Diffraction, SALD 2101 - Shimadzu) no laboratório de Oceanografia do Instituto de Geociências da UFPA.

A análise mineralógica da fração argila das amostras de sedimento de fundo foi realizada por difração de raios-X pelo método do pó, no Laboratório de Caracterização de Minerais do Instituto de Geociências da UFPA, utilizando um difratômetro de marca Panalytical, modelo X-PERT PRO MDP (PW 3040/60).

Análises químicas foram realizadas em laboratório comercial canadense Acme labs, para determinação das concentrações totais de elementos maiores, traços e dos elementos terras raras (ETR) na amostra total. O procedimento padrão utilizado para a dissolução total consiste em dissolver 0,25 g de amostra com uma combinação de ácidos concentrados HF-HNO₃-HClO₄-HCl, para posterior análise por espectrometria de massa ICP-OES (elementos maiores) e ICP-MS (elementos traços e terras raras). Durante as análises químicas, o procedimento de controle de qualidade analítica deste laboratório incluiu a análise em duplicatas de amostras (amostras FDE-48-50 e IC03T-A) e de material de referência STD OREAS 24P (*in house standard*). Maiores detalhes sobre os procedimentos estão disponíveis *online* no site do laboratório (www.acmelab.com).

As composições isotópicas foram determinadas no Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso) do Instituto de Geociências da UFPA, segundo o procedimento experimental descrito por Lafon *et al.*, (1993) e Oliveira *et al.*, (2016). Cerca de 200 mg de amostra de sedimento (fração total calcinada) são introduzidos em cadinho de teflon juntamente uma solução de traçador misto ¹⁴⁹Sm-¹⁵⁰Nd. A dissolução é realizada com mistura HF + HNO₃ concentrado e bidestilado à 100°C por 24 horas. Após evaporação esta etapa de dissolução com HF + HNO₃ é repetida por um período de quatro dias. Em seguida, a solução é seca e o resíduo é dissolvido com HCl 6,2N.

A purificação dos elementos Sm, Nd, Pb e Sr foi realizada por cromatografia de troca iônica em duas etapas. Uma primeira etapa com resina Biorad Dowex AG 50W-X8, em meio HCl 6,2N e 2N e HNO₃ 3N permite extrair o Pb, Sr e elementos terras raras. Uma segunda etapa com resina com resina Ln (50-100µm, Eichrom®) é realizada para a purificação de Sm e Nd dos outros elementos terras raras, seguindo o procedimento adaptado de Gioia *et al.*, (2000). Uma purificação final do Pb foi realizada por cromatografia em microcolunas de teflon, preenchida com resina Biorad Dowex AG1-X8, 200-400 mesh em meio HBr 0,5N.

A composição isotópica de Pb foi determinada por espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). O Pb purificado foi dissolvido em HNO₃ 3% + Tl (Tálio) 50 ppb e analisado em um espectrômetro de massa marca Thermo-Finnigan modelo Neptune com multicoletores. Neste espectrômetro de massa, a razão ²⁰⁵Tl/²⁰³Tl é utilizada para corrigir as razões isotópicas do Pb dos possíveis efeitos de fracionamento segundo a lei exponencial (Platzner *et al.*, 2001). O controle de acuracidade das análises isotópicas foi realizado com repetida análise de material de referência NBS 981 (*common lead*) e da solução (ICP) multielementar de referência *Tune-up Solution* Neptune da Thermo Fisher Scientific.

O Sr purificado foi concentrado com HNO₃ 6N e depositado em filamento de Tungstênio (W). As análises isotópicas foram realizadas por espectrometria de massa por termoionização (TIMS) em modo estático em um espectrômetro de massa marca Finnigan modelo MAT 262. As razões isotópicas de Sr foram corrigidas internamente dos efeitos da discriminação de massa com a lei exponencial de fracionamento, utilizando o valor de referência da razão ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr de 0,1194.

Para as análises isotópicas de Sm e Nd foram realizadas por espectrometria de massa (TIMS) para a maioria das amostras e por espectrometria ICP-MS para algumas amostras, os elementos purificados são concentrados com H₃PO₄ 0,125N e HNO₃ 1N e depositados em filamento de Tântalo (Ta) e analisados em um espectrômetro de massa marca Finnigan modelo MAT 262. Enquanto que para as análises por ICP-MS o concentrado purificado destes elementos, são concentrados com HNO₃ 2% e analisado no espectrômetro. A razão ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd igual a 0,7219 é utilizada para a normalização das razões e a razão ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd permiti corrigir as interferências do Sm. A razão ¹⁴⁹Sm/¹⁴⁷Sm é utilizada para o cálculo da diluição isotópica, ¹⁵²Sm/¹⁴⁷Sm é a razão de referência e corrige o fracionamento, ¹⁵⁴Sm/¹⁴⁷Sm é a razão de controle e ¹⁵⁵Gd/¹⁴⁷Sm corrige a interferência do Gadolínio (Gd).

Os brancos totais para monitorar o nível de contaminação introduzida durante os procedimentos analíticos sempre foram inferiores a 0,1% da quantidade de Pb, Sr e Nd das amostras e, portanto, desprezíveis.

A acurácia, precisão e reprodutibilidade das análises isotópicas foram monitoradas pela análise repetida de materiais de referência NBS-981 e NBS-982 para o Pb, NBS-987 para o Sr e BCR-1 e La Jolla para o Nd.

4. RESULTADOS

4.1. Análise Granulométrica e composição mineralógica da fração argila.

As amostras apresentaram uma grande variação textural. Nas amostras do Canal Sul, predomina a fração silte. No setor da baía do Guajará, as amostras apresentam percentagem elevada de areia e, sobretudo, percentagem muito baixa de argila. As amostras dos estuários Caeté e Maracanã se destacam das outras amostras pela alta abundância de argila, sobretudo no caso das amostras do estuário do rio Caeté que também possui percentagem de areia muito baixa. De acordo com a classificação textural no diagrama de Shepard (1954), as amostras de sedimento de fundo apresentaram uma tendência de silte argiloso a areia siltíca (Figura 2). Em todos os setores, as características texturais das amostras de sedimento de fundo indicam um regime hidrodinâmico que varia de alto a muito alto (Figura 3). Em todas as amostras de sedimento de fundo, a composição mineralógica da fração argila apresentou similaridade com uma predominância dos argilominerais esmectita, caulinita e illita (Tabela 1).

Tabela 1- Classificação textural, tamanho médio do grão segundo Wentworth (1922), percentual de areia, silte e argila e constituintes mineralógicos.

Amostras	Média	Classificação	% Areia	% Silte	% Argila	Argilominerais
Canal Sul						
8A(0-1)	4,5	Silte grosso	41,7	52,3	6,0	Sme, Ill, Kln
8A(44-46)	3,7	Areia fina	39,6	50,4	9,9	Sme, Ill, Kln
Baía do Guajará						
4A-01	3,19	Areia fina	63,5	32,3	4,1	Sme, Ill, Kln
6A-01	3,13	Areia fina	44,6	53,9	1,5	Sme, Ill, Kln
6A-04	3,27	Areia fina	34,5	60,1	5,3	Sme, Ill, Kln
Rio Carnapijó						
B1-1	3,88	Areia fina	60,8	33,7	4,8	Sme, Ill, Kln
B1-5	4,1	Silte grosso	57,9	35,0	7,0	Sme, Ill, Kln
B2-1	2,7	Areia fina	98,9	1,1	0,03	Sme, Ill, Kln
B2-5	3,5	Areia fina	34,5	60,1	5,3	Sme, Ill, Kln
Rio Caeté						
FDE(0-1)	8,2	Argila grossa	0	48,9	48,9	Sme, Ill, Kln
FDE(48-50)	6,6	Silte fino	12,8	50,5	36,7	Sme, Ill, Kln
FDO2 (0-1)	7,8	Silte fino	1,2	54,2	42,7	Sme, Ill, Kln
FDO2 (54-56)	7,4	Silte fino	5,6	57,0	35,6	Sme, Ill, Kln
Rio Maracanã						
M1-1	4,4	Silte grosso	52,3	33,2	14,5	Sme, Ill, Kln
M1-5	6,1	Silte fino	26,6	49,9	23,3	Sme, Ill, Kln
M2-1	4,2	Silte grosso	58,7	29,8	11,6	Sme, Ill, Kln
M2-5	4,4	Silte grosso	56,4	28,7	14,8	Sme, Ill, Kln

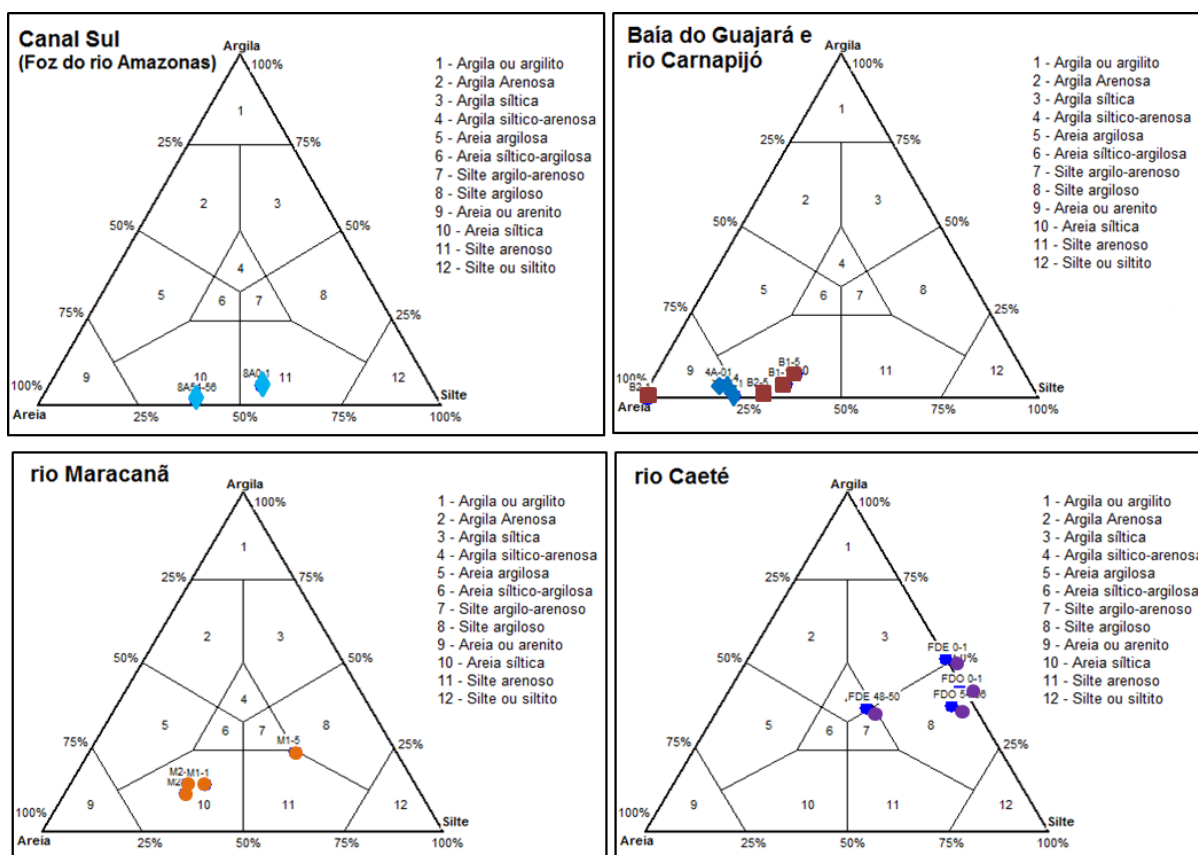


Figura 2 - Classificação textural para os sedimentos de fundo da zona costeira, diagramas de Shepard (1954).

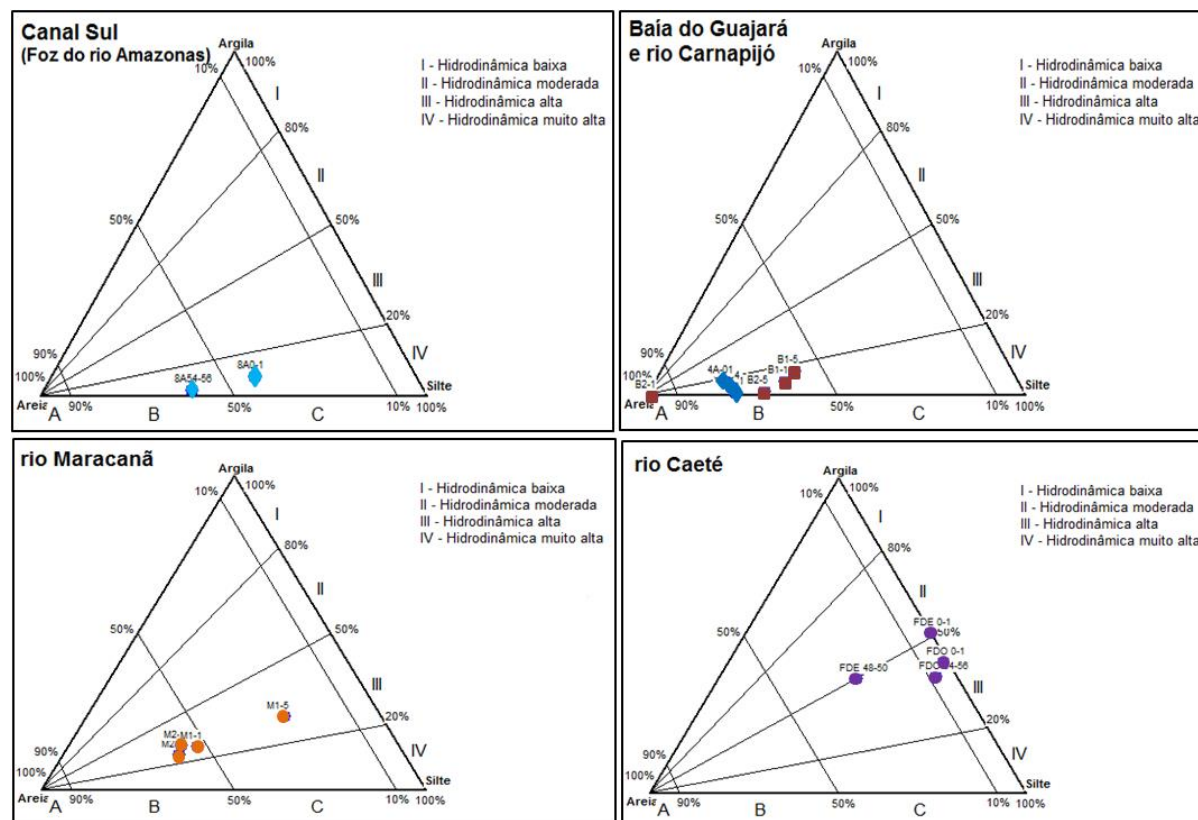


Figura 3 - Classificação do regime hidrodinâmico para os sedimentos de fundo da zona costeira, diagramas de Pejrup (1988).

4.2. Geoquímica de elementos

Os teores de elementos maiores, traços e elementos terras raras são apresentados na tabela 2. Os sedimentos do Canal Sul na foz do rio Amazonas apresentaram maiores concentrações de elementos maiores. No setor estuarino de Belém percebe-se uma similaridade na concentração desses elementos, assim como nos rios Maracanã e Caeté. As amostras do Canal Sul e do Golfão Marajoara apresentaram teores similares de Fe_2O_3 , enquanto que as amostras das Reentrâncias Paraenses têm teores menores. Para Al_2O_3 , os valores mais elevados são encontrados nas amostras do Golfão Marajoara e das reentrâncias paraenses e os menores nas amostras do canal Sul, os quais apresentam também teores de Na_2O e K_2O muito baixos.

Para os elementos traços, as amostras do Canal Sul apresentaram os teores mais elevados, quando comparadas às amostras dos outros setores, excetuando-se os teores de Zr e Hf. Nos outros setores, Sc, Ni, Cr, Zr, Th e Hf apresentam teores similares. Rb, Sr, Co, V, U, Y e Pb tem concentrações maiores nas amostras do Golfão Marajoara em relação às amostras das Reentrâncias Paraenses.

Para os elementos Terras Raras, os teores dos sedimentos do Canal Sul são similares aos teores dos sedimentos do Golfão Marajoara enquanto que as reentrâncias Paraenses apresentam teores mais baixos. Quando normalizados aos valores da Crosta continental superior ou do PAAS (Taylor & McLennan, 1985) as amostras de todos os setores têm concentrações parecidas (valores próximos de 1) e não apresentam nenhum fracionamento significativo entre elementos terras raras e leves e pesadas. Quando comparadas com o NASC (Gromet *et al.*, 1984), as amostras mostram um leve empobrecimento em terras raras pesadas (Yb e Lu).

O índice de alteração química ($\text{CIA} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \times 100$ - óxidos em proporção molar), que estabelece a intensidade do intemperismo na fonte dos sedimentos (Nesbitt & Young 1984), apresenta valores em torno de 88,3 e 89,5 para os sedimentos do Canal Sul. No setor estuarino de Belém esses valores são mais baixos ($74,3 < \text{CIA} < 83,6$) e no mesmo intervalo dos estuários Maracanã e Caeté ($76,1 < \text{CIA} < 82,5$)

Tabela 2 - Concentrações de elementos maiores e traços (mg kg⁻¹), determinadas em amostra total dos sedimentos de fundo dos diversos setores estudados da Zona Costeira Amazônica.

	Canal Sul		Baía do Guajará			Rio Carnapijó				Rio Guamá				Rio Caeté				Rio Maracanã			
Amostra	8A (0-1)	8A (44-46)	4A-01 (0-10)	6A-01 (0-10)	6A-04 (31-42)	B1-1 (0-10)	B1-5 (41-49,7)	B2-1 (0-10)	B2-5 (41-49,5)	IC03T-A (0-5)	IC03T-I (41-45)	IG06T-A (0-5)	IG06T-I (41-45)	FDE (0-1)	FDE (48-50)	FDO-2 (0-1)	FDO-2 (54-56)	M1 (0-10)	M1-5 (41-48)	M2-1 (0-10)	M2-5 (41-49)
Fe ₂ O ₃	18,0	17,8	15,5	15,5	17,2	19,9	22,2	14,9	17,0	17,0	15,7	19,2	16,1	11,4	12,0	6,4	13,4	10,3	20,0	11,9	14,7
CaO	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	0,2	0,2
P ₂ O ₅	0,3	0,3	1,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
MgO	0,8	0,8	0,6	0,6	0,8	0,6	0,7	0,4	0,6	0,6	0,7	0,8	0,6	0,6	0,6	0,3	0,8	0,7	1,4	0,8	1,0
TiO ₂	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,7	0,5	0,7
Al ₂ O ₃	5,7	5,9	18,5	15,7	19,3	15,9	16,4	10,8	13,6	17,3	17,9	17,5	14,6	12,5	13,9	7,3	13,9	11,7	24,1	14,5	16,4
Na ₂ O	0,02	0,01	0,7	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,9	0,9	1,2	0,9	0,9	0,2	0,2	0,4	0,8	2,0	2,6	2,1	1,9
K ₂ O	0,3	0,3	3,0	2,8	3,0	2,9	3,0	2,7	2,9	3,2	3,3	3,0	2,9	1,5	1,7	1,2	2,1	1,5	2,8	2,1	2,3
CIA	88,3	89,5	82,5	81,3	83,6	80,8	81,0	74,3	76,8	79,6	79,0	80,9	78,2	87,6	87,0	80,6	82,5	76,1	79,9	76,9	79,0
Sc	12,7	12,0	14,1	8,0	9,6	7,5	8,1	5,9	6,9	8,1	8,5	8,5	7,2	5,7	6,1	3,9	7,6	5,6	10,3	6,2	7,6
Co	18,0	17,8	11,8	10,7	11,9	10,4	12,6	9,2	10,3	11,0	9,7	12,4	10,0	4,2	4,2	2,6	4,7	3,9	7,4	4,9	5,7
Ni	32,0	30,4	23,0	16,8	19,4	16,4	18,3	13,3	14,3	16,9	19,2	18,6	15,7	10,4	11,1	5,1	12,3	8,8	18,6	11,1	13,1
Cr	65,0	52,0	49,0	46,0	57,0	50,0	55,0	36,0	43,0	46,0	44,0	51,0	42,0	41,0	35,0	17,0	44,0	31,0	62,0	36,0	45,0
Rb	107,5	89,5	81,0	56,4	65,9	59,0	61,4	48,3	55,7	65,1	66,9	67,3	59,4	27,4	31,2	29,2	48,8	35,2	67,1	44,2	50,0
Sr	162,0	132,0	84,0	66,0	72,0	63,0	64,0	63,0	74,0	80,0	80,0	82,0	74,0	42,0	42,0	33,0	63,0	43,0	101,0	55,0	64,0
Pb	20,0	18,3	24,0	20,2	23,0	16,8	19,2	16,3	19,0	20,3	18,6	21,9	19,5	14,7	15,7	8,3	16,1	11,7	20,9	14,2	16,5
Zr	71,8	63,2	130,2	120,7	108,4	99,9	114,1	109,3	138,5	133,6	105,2	122,8	138,2	112,8	118,9	138,0	106,8	115,1	103,1	108,5	151,4
V	102,0	100,0	60,0	56,0	66,0	52,0	60,0	41,0	53,0	59,0	65,0	51,0	42,0	38,0	44,0	24,0	49,0	39,0	69,0	44,0	52,0
Y	17,2	15,7	15,8	17,2	18,1	15,0	16,1	12,9	15,8	15,9	15,8	18,9	17,0	10,3	10,4	8,6	13,4	10,1	15,2	11,1	12,8
Th	11,1	10,0	12,3	11,0	11,3	9,8	10,8	8,8	10,7	11,6	10,5	11,9	11,7	7,5	8,5	7,2	9,5	8,8	11,7	8,3	9,9
U	2,3	2,0	4,1	3,9	4,6	4,0	4,5	2,5	3,2	3,2	3,2	3,5	3,2	1,6	1,7	1,5	1,9	1,9	2,7	1,8	2,4
Hf	2,0	1,6	3,6	3,3	2,9	2,9	3,2	3,1	3,9	3,6	3,0	3,3	4,0	2,2	3,4	3,6	3,1	3,1	3,0	3,1	3,9
La	38,6	32,5	34,4	29,0	30,1	27,7	29,1	23,0	29,7	32,0	30,0	32,8	32,9	18,8	19,8	18,8	27,7	21,0	32,5	20,6	21,9
Ce	79,6	68,4	76,9	65,8	68,1	96,0	85,5	50,0	65,6	67,0	67,0	72,9	73,0	37,8	41,5	39,3	58,2	43,5	68,6	43,9	47,4
Pr	9,2	8,1	7,4	7,9	8,5	10,8	9,5	6,1	7,8	7,9	8,3	8,5	8,5	4,8	5,0	4,3	6,7	5,0	8,3	5,6	5,7
Nd	37,4	33,9	34,1	28,7	31,2	27,7	27,3	22,2	29	28,7	30,0	31,3	32,7	16,7	18,8	16,2	26,9	20,0	30,3	19,6	21,8
Sm	6,3	5,8	5,5	5,7	6,4	5,1	5,5	4,6	5,3	5,5	6,1	7,1	6,2	3,3	3,5	2,6	4,5	3,0	5,7	3,6	3,4
Eu	1,1	0,9	1,1	1,1	1,1	1,0	1,1	0,9	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	0,6	0,6	0,5	0,9	0,6	1,3	0,6	0,7
Gd	4,9	4,2	5,2	4,5	4,8	3,8	4,4	3,5	4,4	4,8	4,2	4,8	5,0	2,6	2,7	2,3	3,6	2,6	4,2	2,6	2,5
Tb	0,7	0,6	0,7	0,7	0,8	0,5	0,7	0,6	0,7	0,7	0,8	0,7	0,6	0,4	0,4	0,3	0,5	0,4	0,9	0,3	0,5
Yb	1,9	1,5	2,1	2,0	2,3	1,6	1,8	1,4	1,9	1,9	1,6	2,2	1,8	1,2	1,4	1,0	1,4	1,2	2,0	1,4	1,4
Dy	3,7	3,4	4,1	3,7	4,3	3,7	3,9	3,0	3,2	3,9	3,7	4,6	3,9	2,5	2,2	1,7	3,1	2,2	3,8	2,4	3,3
Er	1,9	1,5	2,1	2,0	2,1	1,5	1,7	1,6	1,9	1,6	2,0	2,3	2,0	1,3	1,1	1,0	1,6	1,3	1,7	1,3	1,6
Lu	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Th/U	4,8	5,0	3,0	2,8	2,5	2,5	2,4	3,5	3,3	3,6	3,3	3,4	3,7	4,7	5,0	4,8	5,0	4,6	4,3	4,6	4,1
Th/Co	0,6	0,6	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,2	1,8	2,0	2,8	2,0	2,3	1,6	1,7	1,7
La/Sc	3,0	2,7	2,4	3,6	3,1	3,7	3,6	3,9	4,3	4,0	3,5	3,9	4,6	3,3	3,2	4,8	3,6	3,8	3,2	3,3	2,9
La/Th	3,5	3,3	2,8	2,6	2,7	2,8	2,7	2,6	2,8	2,8	2,9	2,8	2,8	2,5	2,3	2,6	2,9	2,4	2,8	2,5	2,2
Th/Sc	0,9	0,8	0,9	1,4	1,2	1,3	1,3	1,5	1,6	1,4	1,2	1,4	1,6	1,3	1,4	1,8	1,3	1,6	1,1	1,3	1,3
Zr/Sc	5,7	5,3	9,2	15,1	11,3	13,3	14,1	18,5	20,1	16,5	12,4	14,4	19,2	19,8	19,5	35,4	14,1	20,6	10,0	17,5	19,9
Cr/V	0,6	0,5	0,8	0,8	0,9	1,0	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,9	0,8	1,1	0,8	0,7	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9
Y/Ni	0,5	0,5	0,9	1,0	0,9	0,9	0,9	1,0	1,1	0,9	0,8	1,0	1,1	1,0	0,9	1,7	1,1	1,1	0,8	1,0	1,0

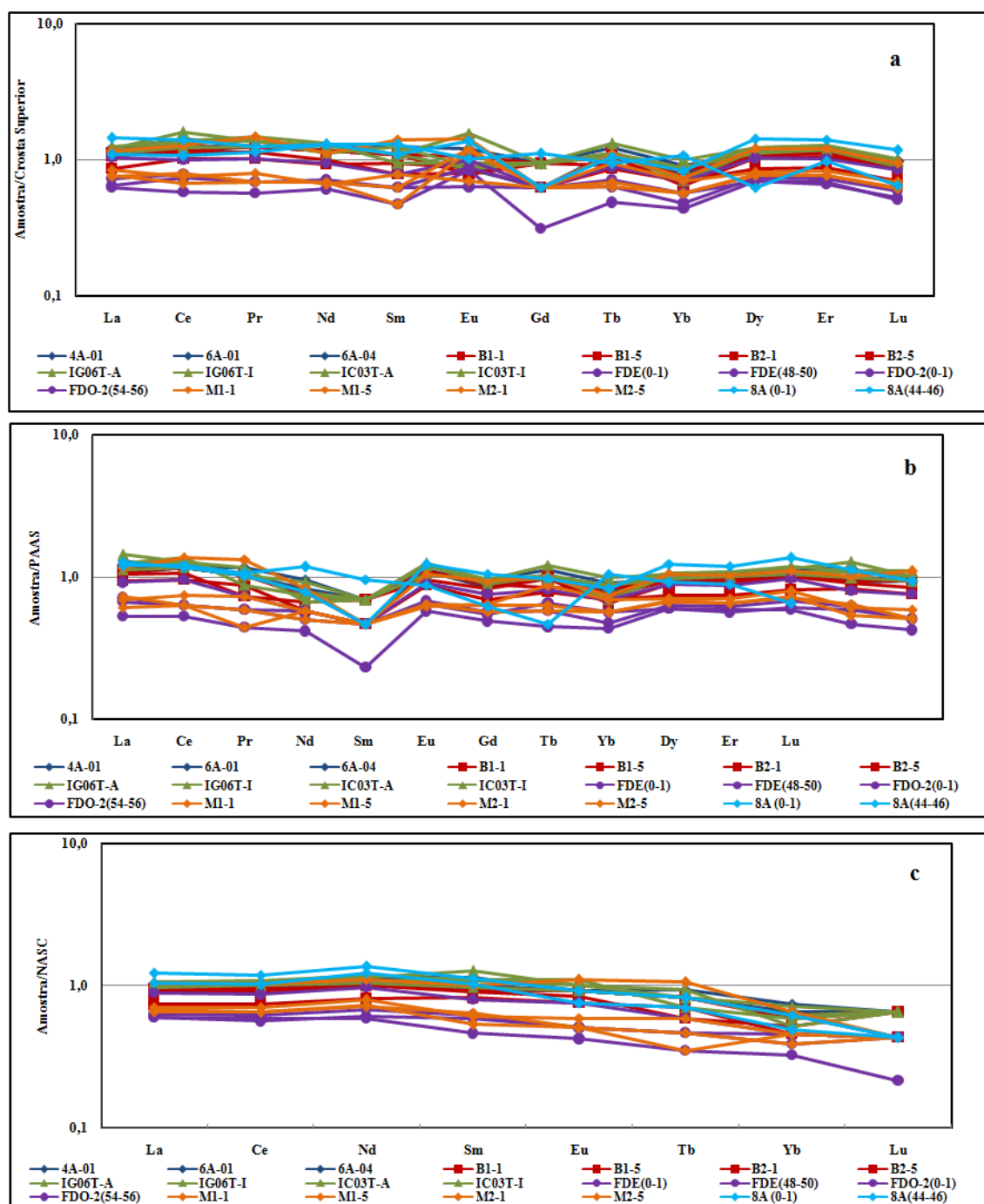


Figura 4 - Distribuição dos ETR nos sedimentos de fundo da zona costeira amazônica, normalizados com a Crosta Superior, PAAS e NASC.

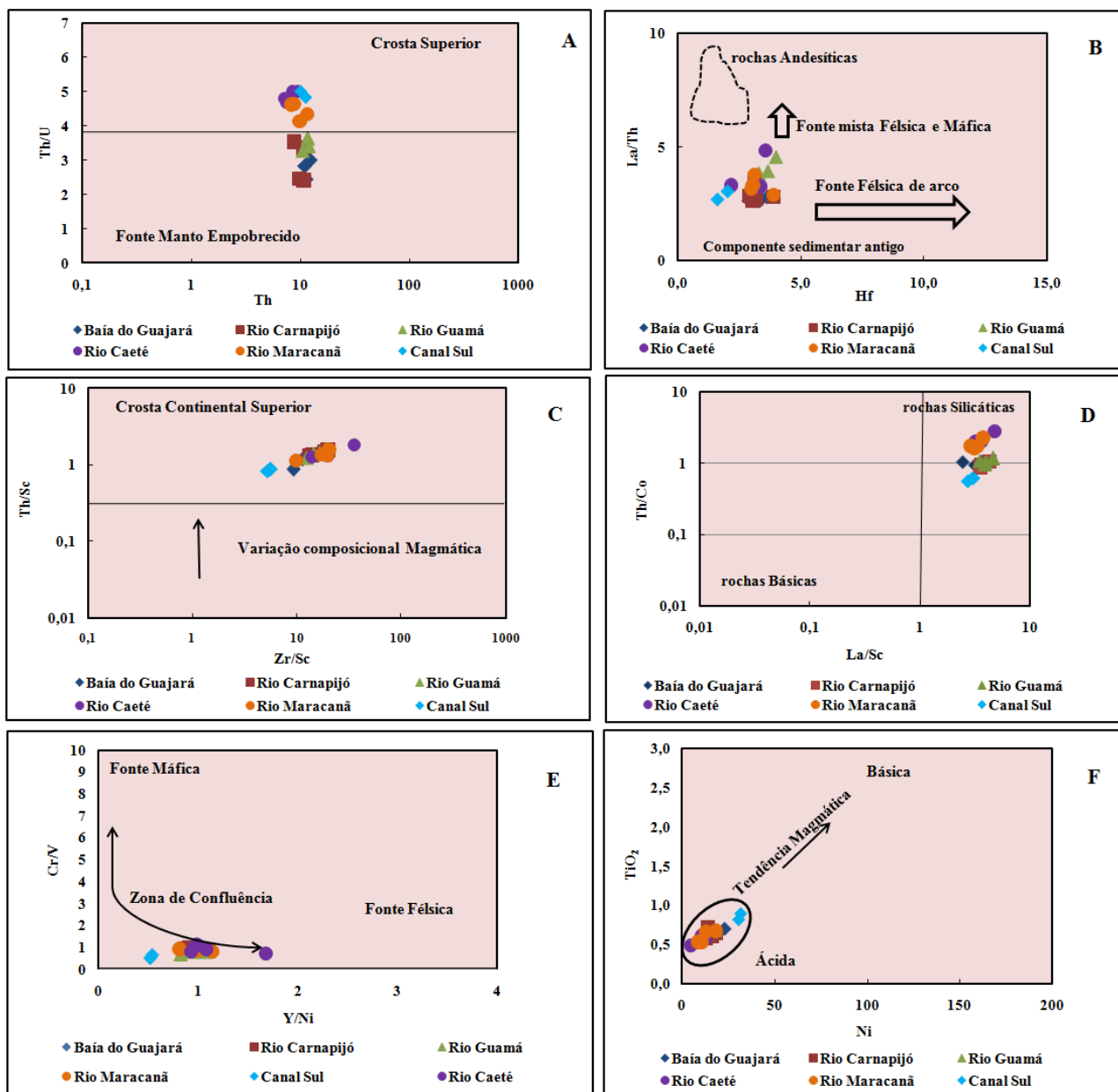


Figura 5 - Diagramas geoquímicos para sedimentos de fundo da Zona Costeira Amazônica: (A) diagrama Th/U vs. Th; (B) diagrama La/Th vs. Hf; (C) diagrama Th/Sc vs. Zr/Sc; (D) diagrama Th/Co vs. La/Sc; (E) diagrama Cr/V vs. Y/Ni e, (F) diagrama TiO₂ vs. Ni. PAAS e UCC (Taylor & McLennan, 1985), NASC (Gromet *et al.*, 1984).

4.3. Assinaturas Isotópicas de Pb, Sr e Nd

As composições isotópicas de Sr, Pb e Nd das amostras, junto com os valores de ϵ_{Nd} e idades modelos Nd-T_{DM}, são apresentados na tabela 3. As idades modelo Nd-T_{DM} foram calculadas a partir das concentrações de Sm e Nd e utilizando o modelo de evolução de DePaolo (1981). O valor de ϵ_{Nd} corresponde à diferença entre a razão isotópica $^{143}Nd/^{144}Nd$ atual da amostra e a uma razão isotópica de referência CHUR (reservatório condritico uniforme), sendo calculado a partir da seguinte equação: $\epsilon_{Nd(atual)} = [(^{143}Nd/^{144}Nd_{amostra}/^{143}Nd/^{144}Nd_{CHUR}) - 1] \times 10^4$ (DePaolo & Wasserburg, 1976).

As amostras do Canal Sul forneceram valores de 18,99-19,06 e 15,68-15,69 para as razões isotópicas de Pb. No setor estuarino de Belém e dos rios Maracanã e Caeté essas assinaturas isotópicas não apresentaram variações significativas, com intervalo entre 18,83 e 19,13 para a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, e intervalo entre 15,71 e 15,76 para a razão $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Essa última razão está um pouco mais elevada em relação às amostras do Canal Sul. Nas amostras de todos os setores, as razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ definiram um intervalo limitado entre 38,98 e 39,37. Não há variação isotópica significativa entre as amostras do topo e da base de cada testemunho analisado.

As amostras do testemunho de sedimento do Canal Sul, forneceram uma razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,7176-0,7177. As amostras dos rios Maracanã e Caeté apresentam valores mais radiogênicos, com intervalo entre 0,7220 e 0,7264. As amostras do setor estuarino de Belém forneceram uma assinatura isotópica ainda mais radiogênica, com intervalo de razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,7267 e 0,7316.

Em relação à assinatura isotópica de Nd as amostras do Canal Sul apresentaram um valor de ϵ_{Nd} de -9,42 e -9,09. Os sedimentos do setor estuarino de Belém têm valores de ϵ_{Nd} bem mais negativos com intervalo entre -13,58 e -17,97. As assinaturas isotópicas do Nd nos sedimentos dos rios Maracanã e Caeté forneceram valores de ϵ_{Nd} ainda menos radiogênicos entre -17,58 e -24,05.

Como para os isótopos de Pb não há diferenças significativas das assinaturas isotópicas de Sr e Nd entre o topo e a base dos testemunhos e entre os testemunhos de cada um dos setores.

As idades modelo Nd- T_{DM} das amostras do Canal Sul apresentam valores em torno de 1,40-1,43 Ga, enquanto que para as amostras do setor de Belém as idades modelo Nd- T_{DM} definem um intervalo mais antigo entre 1,62 e 1,99 Ga, excetuando-se a amostra 6A-01 com valor de 1,41 Ga. As amostras de sedimentos das Reentrâncias Paraenses apresentam um intervalo maior entre 1,70 e 2,83 Ga, porém com maior concentração de valores entre 2,02 e 2,37 Ga.

Tabela 3 - Resultados das razões isotópicas de Pb, Nd e Sr em amostra total obtidas por TIMS e ICP-MS em testemunhos de sedimentos de fundo (topo e base) da região das ilhas da baía do Guajará, rio Carnapijó, rio Guamá e da Zona Costeira Amazônica (ZCA).

Amostra	Sm	Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 σ	ϵ_{Nd}	T _{DM} (Ga)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 σ	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2 σ
Foz do rio Amazonas															
<i>Canal Sul</i>															
8A (0-1)	6,5	33,2	0,1191	0,512155 ¹	0,000014	-9,42	1,43	0,717702	0,000009	18,990	0,0020	15,680	0,0016	39,029	0,0042
8A (44-46)	6,9	35,3	0,1188	0,512172 ¹	0,000019	-9,09	1,40	0,717600	0,000009	19,060	0,0024	15,685	0,0020	39,097	0,0047
Golfão Marajoara															
<i>Baía do Guajará</i>															
4A-01 (0-10)	--	--	--	0,511741 ²	0,000086	-17,50	NC	0,729206	0,000010	19,043	0,0003	15,730	0,0003	39,295	0,0010
4A-01(0-10)*	6,1	32,6	0,1134	0,511737 ²	0,000015	-17,58	1,99	0,731208	0,000042	--	--	--	--	--	--
6A-01 (0-10)	5,7	28,7	0,0706	0,511717 ²	0,000093	-17,97	1,41	0,730966	0,000012	18,973	0,0030	15,721	0,002	38,975	0,0060
6A-04(31-42)	7,0	35,3	0,1199	0,511859 ¹	0,000020	-15,20	1,92	0,729287	0,000016	18,973	0,0030	15,723	0,002	39,094	0,0060
<i>Rio Carnapijó</i>															
B1-1 (0-10)	8,0	46,3	0,1048	0,511877 ¹	0,000202	-14,84	1,63	0,728003	0,000031	18,952	0,0020	15,718	0,002	39,109	0,0040
B1-5(41-49,7)	5,6	28,9	0,1180	0,511872 ¹	0,000015	-14,94	1,86	0,731581	0,000007	18,998	0,0001	15,733	0,003	39,121	0,0060
B2-1 (0-10)	6,7	36,9	0,1100	0,511942 ¹	0,000017	-13,58	1,62	0,727989	0,000031	19,024	0,0020	15,722	0,001	39,271	0,0040
B2-5(41-49,5)	6,2	31,9	0,1172	0,511903 ¹	0,000012	-14,34	1,80	0,729582	0,000040	18,952	0,0010	15,715	0,001	39,129	0,0030
<i>Rio Guamá</i>															
IC03T-A (0-5)	5,4	27,2	0,1188	0,511894 ¹	0,000024	-14,51	1,85	0,727732	0,000025	18,942	0,0017	15,716	0,0013	38,997	0,0036
IC03T-I(41-45)	6,1	30,5	0,1217	0,511948 ¹	0,000045	-13,46	1,81	0,726658	0,000020	19,053	0,0027	15,728	0,0023	39,144	0,0064
IG06T-A (0-5)	6,1	31,6	0,1173	0,511917 ¹	0,000025	-14,06	1,78	0,727004	0,000006	18,977	0,0052	15,722	0,0045	39,046	0,0106
IG06T-I(41-45)	5,6	28,9	0,1179	0,511810 ¹	0,000031	-16,15	1,96	0,729023	0,000008	18,978	0,0022	15,714	0,0017	39,052	0,0041
Reentrâncias Paraenses															
<i>Rio Maracanã</i>															
M1-1 (0-10)	4,0	18,5	0,1294	0,511737 ¹	0,000046	-17,58	2,37	0,725050	0,000046	19,130	0,0017	15,760	0,0016	39,372	0,0041
M1-5 (41-48)	5,6	31,0	0,1094	0,511659 ²	0,000019	-19,10	2,03	0,720965	0,000019	18,834	0,0024	15,728	0,0019	39,042	0,0044
M2-1 (0-10)	3,9	20,7	0,1141	0,511642 ²	0,000060	-19,43	2,15	0,726434	0,000039	18,919	0,0039	15,732	0,0033	39,064	0,0082
M2-5 (41-49)	4,8	25,0	0,1167	0,511676 ¹	0,000023	-18,77	2,15	0,725740	0,000017	18,972	0,0026	15,741	0,0022	39,122	0,0056
<i>Rio Caeté</i>															
FDE (0-1)	3,9	29,5	0,0804	0,511553 ²	0,000090	-21,17	1,70	0,723462	0,000024	18,832	0,0022	15,706	0,0016	38,996	0,0040
FDE (48-50)	3,3	15,8	0,1245	0,511405 ¹	0,000109	-24,05	2,83	0,725722	0,000007	18,958	0,0037	15,728	0,0030	39,107	0,0070
FDO-2 (0-1)	5,7	31,1	0,1115	0,511692 ¹	0,000032	-18,45	2,02	0,724334	0,000027	18,913	0,0077	15,723	0,0064	39,163	0,0150
FDO-2 (54-56)	6,3	32,8	0,1164	0,511547 ¹	0,000030	-21,28	2,35	--	--	18,842	0,0028	15,723	0,0021	39,082	0,0050
FDO-2(54-56)	6,4	35,0	0,1106	0,511559 ²	0,000020	-21,05	1,90	0,725321	0,000046	--	--	--	--	--	--

NC: não calculado, Análises Sm-Nd: TIMS¹, ICP-MS²

DISCUSSÃO

De acordo com a classificação textural no diagrama de Shepard (1954), as amostras de sedimento de fundo do Canal Sul possuem uma textura de areia siltica, enquanto que aquelas da margem oeste da baía do Guajará têm uma textura arenosa. No rio Guamá e no rio Carnapijó as amostras apresentaram textura silte arenosa e textura areia siltica, respectivamente (Figuras 2 e 3). As amostras do furo das Ostras e furo da Estiva no estuário do rio Caeté apresentam uma textura silte argilosa, enquanto que no rio Maracanã a textura é de areia siltica. No diagrama de Pejrup (1988), as texturas apontam para um regime hidrodinâmico alto para as amostras dos rios Maracanã e Caeté a muito alto para as amostras do canal Sul na foz do rio Amazonas, e do Golfão Marajoara (Figuras 2 e 3), indicando que estes sedimentos sofrem ação direta das correntes fluviais e de maré, possibilitando também a atuação de processos erosivos.

A natureza mineralógica da fração argila das amostras de sedimentos de fundo de todos os setores estudados apresentaram predominância dos argilominerais caulinita, esmectita e illita, em ambos os setores (Tabela 1).

Assinatura geoquímica e proveniência

A similaridade da maioria dos dados geoquímicos dos sedimentos de fundo dos diferentes setores sugere que não há diferenças significativas entre as fontes dos sedimentos. Apenas os óxidos Na_2O , K_2O e, em grau menor, Al_2O_3 mostraram teores bem mais baixos nos sedimentos do Canal Sul em relação aos outros setores, o que pode ser o retrato de um grau maior intemperismo desses sedimentos, como indicado pelo mais alto valor de CIA, bem mais elevado que os valores encontrados para sedimentos ao longo do rio Amazonas (Roddaz *et al.*, 2014; Medeiros Filho *et al.*, 2016). Os teores menores de Hf e, sobretudo, de Zr devem retratar uma abundância menor de mineral de zircão que controle esses elementos (Garçon *et al.*, 2014).

Para auxiliar na identificação da natureza das fontes dos sedimentos, as concentrações das amostras dos diferentes setores foram lançadas em diagramas Th/U vs. Th, La/Th vs. Hf, Th/Sc vs. Zr/Sc, Th/Co vs. La/Sc, Cr/V vs. Y/Ni e TiO_2 vs. Ni (Cullers & Podkovyrov, 2002). Em todos os diagramas as amostras têm comportamentos similares, porém as amostras do Canal Sul tendam a se diferenciar um pouco em relação às outras amostras, excetuando-se o diagrama Th/U vs. Th.

No diagrama Th/U vs. Th (Figura 5A) as amostras do Canal Sul e dos rios Caeté e Maracanã apresentaram maiores razões Th/U, indicando fontes da crosta superior, enquanto as amostras do setor estuarino de Belém posicionam-se no campo de fontes mantélicas empobrecidas. O fato da razão Th/U diminuir significativamente sem nenhuma modificação do teor de Th sugere que as variações encontradas sejam mais ligadas ao comportamento móvel do Urânio em vez de uma variação na fonte.

No diagrama La/Th vs. Hf (Figura 5B), todas as amostras dos diversos setores apontam para fontes félsicas, com as amostras do Golfão Marajoara e das Reentrâncias Paraense sugerindo contribuição um pouco maior de um componente sedimentar mais antigo em relação a amostra do Canal Sul.

No diagrama Th/Sc vs. Zr/Sc (Figura 5C), todas as amostras se localizam no campo da crosta continental superior. Tanto no diagrama Th/Co vs. La/Sc, quanto no diagrama TiO₂ vs. Nitodas as amostras se posicionam no campo das rochas félsicas (Figuras 5D e F). Essa tendência também é encontrada, de forma menor bem definida no diagrama Cr/V vs. Y/Ni (Figura E).

As similaridades de comportamento das amostras de todos os setores nos diagramas de elementos Terras Raras quando comparados aos sedimentos de referência (PAAS, NASC) e à composição média da Crosta Continental Superior sugerem também uma natureza parecida das fontes, provavelmente dominada por unidades félsicas. Essa sugestão é também fortalecida pela similaridade com os dados de elementos Terras Raras (Figura 4) dos sedimentos de terraços aluviais quaternários e sedimentos de fundo recentes dos rios Solimões e Purus (Horbe *et al.*, 2014) e dos sedimentos de fundos dos rios Amazonas e Tapajós (Medeiros Filho *et al.*, 2016).

O posicionamento das amostras nos diversos diagramas geoquímicos aponta, portanto, para fontes de natureza similar entre os diversos grupos de amostras. As rochas fontes são essencialmente félsicas, originadas na crosta continental superior.

Assinatura isotópica e proveniência

Os traçadores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ - $^{208,207,206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ revelam diferenças de assinatura isotópica para os sedimentos dos diversos setores estudados e, conseqüentemente, indicam variações nas fontes desses sedimentos não evidenciadas pelos dados geoquímicos (Tabela 2).

Para ilustrar essas diferenças, os dados isotópicos foram tratados em diagramas de correlações isotópicas Nd vs. Sr, Nd vs. Pb e Pb-Pb, junto com alguns dados previamente publicados para o estuário do rio Amazonas (Nd-Pb, McDaniel *et al.*, 1997) e para sedimentos em suspensão do rio Solimões (Nd-Sr, Viers *et al.*, 2008) (Figuras 6,7 e 8).

No Diagrama ϵ_{Nd} vs. $^{87}Sr/^{86}Sr$, as amostras dos três setores formam três domínios nitidamente distintos. As amostras do Canal Sul têm razão isotópica de Sr menos radiogênica e ϵ_{Nd} menos negativa, posicionando-se próximo à média das razões isotópicas Sr-Nd de Viers *et al.*, (2008) para sedimentos em suspensão do rio Solimões e de Medeiros Filho *et al.*, (2016) para sedimentos de fundo do rio Amazonas na região de Santarém ($\epsilon_{Nd} = -9,31$ e $^{87}Sr/^{86}Sr = 0,7123-0,7182$). Sendo assim a similaridade das assinaturas isotópicas de Sr-Nd ao longo do rio Amazonas confirma uma proveniência de sedimentos depositados na foz do rio predominantemente dos Andes e de seu embasamento (rochas fanerozoicas de composições intermediárias), como já demonstrado por Basu *et al.*, (1990), McDaniel *et al.*, (1997) e Roddaz *et al.*, (2005).

O segundo campo é composto pelas amostras da baía do Guajará, rio Guamá e Carnapijó com assinaturas de Sr mais radiogênicas, porém com ϵ_{Nd} mais negativo em relação ao grupo anterior. A homogeneidade das assinaturas isotópicas em todo o setor do Golfão Marajoara deve ser atribuída aos efeitos conjugados de correntes de maré e dos rios, que devem proporcionar uma homogeneização dos sedimentos em todo o setor. Os valores mais negativos de ϵ_{Nd} indicam fontes mais antigas (pré-cambrianas) em relação aos sedimentos do Canal Sul e os valores mais radiogênicos de Sr sugerem uma contribuição maior de rochas félsicas, com alta razão Rb/Sr. Uma provável fonte seria as unidades pré-cambrianas da Faixa Araguaia e da Província Tocantins, que representam uma grande parte da bacia de drenagem do rio Pará.

O terceiro campo é formado pelas amostras dos estuários Caeté e Maracanã. Os valores de ϵ_{Nd} mais negativos que as amostras do Golfão Marajoara indicam fontes mais antigas ainda. Entretanto as razões $^{87}Sr/^{86}Sr$ menos radiogênicas apontam rochas com razões Rb/Sr menores.

As características isotópicas, em particular de Nd retratam a contribuição do embasamento pré-cambriano formado pelos fragmentos do Cráton de São Luis /Cinturão Gurupi que aflora nas bacias de drenagem desses rios. A diferença entre as amostras dos dois estuários com base na assinatura do Nd menos radiogênica para aquelas do estuário Caeté pode ser resultado de uma influência maior desse embasamento pré-cambriano nos

sedimentos do rio Caeté, pela maior área de afloramento e pela proximidade do rio em relação ao rio Maracanã.

No diagrama ϵ_{Nd} vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ (Figura 7), as amostras do Canal Sul da foz do rio Amazonas se posicionam junto às amostras de sedimentos da foz do rio Amazonas analisadas por McDaniel *et al.*, (1997). Novamente o ϵ_{Nd} faz a diferença entre as amostras de sedimentos dos diversos setores, porém os dados isotópicos de Pb se sobrepõem. As assinaturas isotópicas de Pb mais homogêneas para o setor de Belém em relação aos sedimentos dos estuários Maracanã e Caeté retrata uma homogeneização ligada a hidrodinâmica do estuário do rio Pará enquanto que para os rios do setor de Reentrâncias Paraenses, variações locais são apontadas pelas assinaturas isotópicas. Essas variações nos sedimentos podem ser atribuídas a heterogeneidade mineralógica como por exemplo maior ou menor abundância de minerais pesados como zircão, monazita, titanita, etc. ou de minerais como feldspatos, intemperizados em graus variados.

A diferença em sedimentos do Canal Sul e dos outros setores, observada no diagrama $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ é marcada sobretudo por uma razão $^{207}Pb/^{204}Pb$ mais radiogênica para um dado valor de $^{206}Pb/^{204}Pb$. Esse comportamento isotópico do Pb é indicativo de uma maior contribuição de rochas mais antiga nos sedimentos dos setores de Belém e das Reentrâncias Paraenses (Faure & Mensing, 2005). Essa diferença é compatível com uma contribuição maior de unidades mais antigas do embasamento Pré-Cambriano, seja dos fragmentos do Cráton de São Luis / Cinturão Gurupi seja da Faixa Araguaia/Província Tocantins. No caso dos sedimentos dos estuários Maracanã e Caeté, a proximidade de área de afloramento deste embasamento explica essa assinatura isotópica de Pb. No caso dos sedimentos da região de Belém, esse embasamento pré-cambriano é bem mais afastado, porém o rio Pará drena essas províncias geotectônicas (Araguaia/Tocantins) e representa certamente uma descarga muito maior do que o rio Guamá cujos sedimentos contribuem menos para a assinatura isotópica.

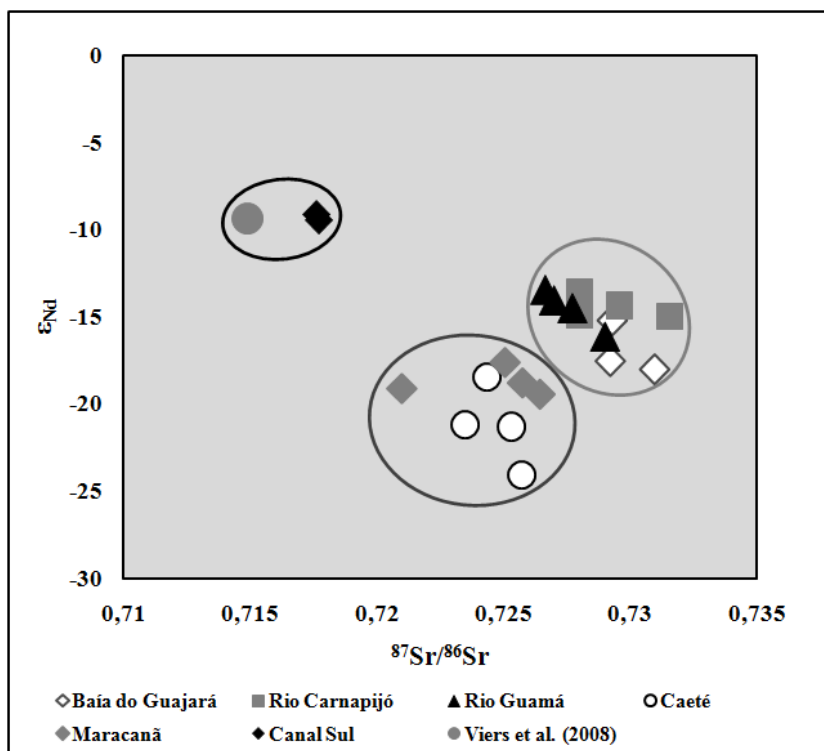


Figura 6 - Diagrama ϵ_{Nd} vs. $^{87}Sr/^{86}Sr$ das amostras de testemunhos de sedimentos de fundo dos setores estudados da Zona Costeira Amazônica: (◇) Baía do Guajará, (■) rio Carnapijó, (▲) rio Guamá, (○) rio Caeté, (◆) rio Maracanã, (●) Canal Sul, (●) Viers *et al.*, (2008).

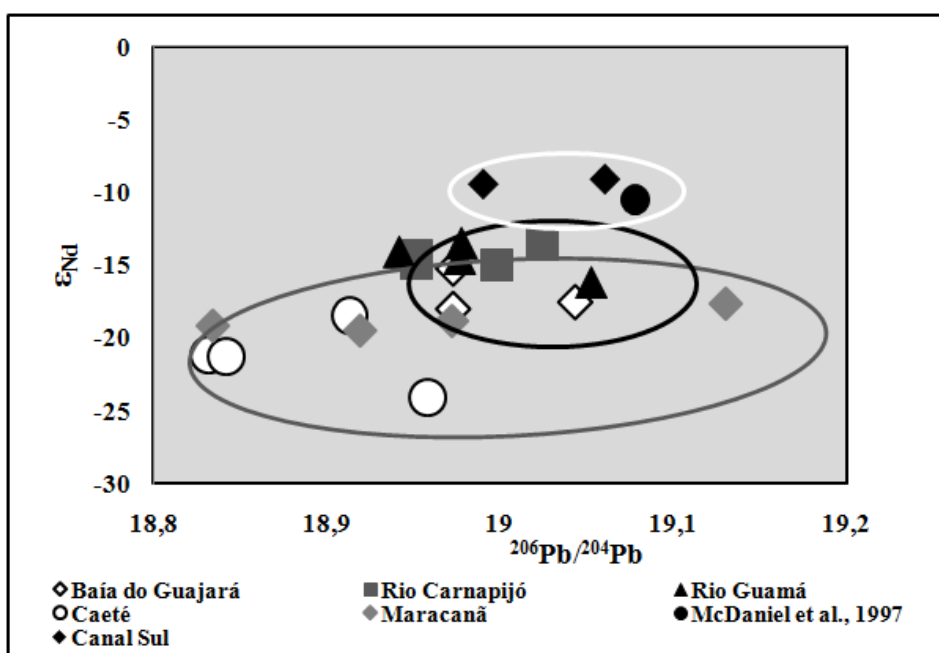


Figura 7 - Diagrama $^{206}Pb/^{207}Pb$ vs. ϵ_{Nd} das amostras de testemunhos de sedimentos de fundo dos setores estudados da Zona Costeira Amazônica: (◇) Baía do Guajará, (■) rio Carnapijó, (▲) rio Guamá, (○) rio Caeté, (◆) rio Maracanã, (●) Canal Sul e (●) McDaniel *et al.*, (1997).

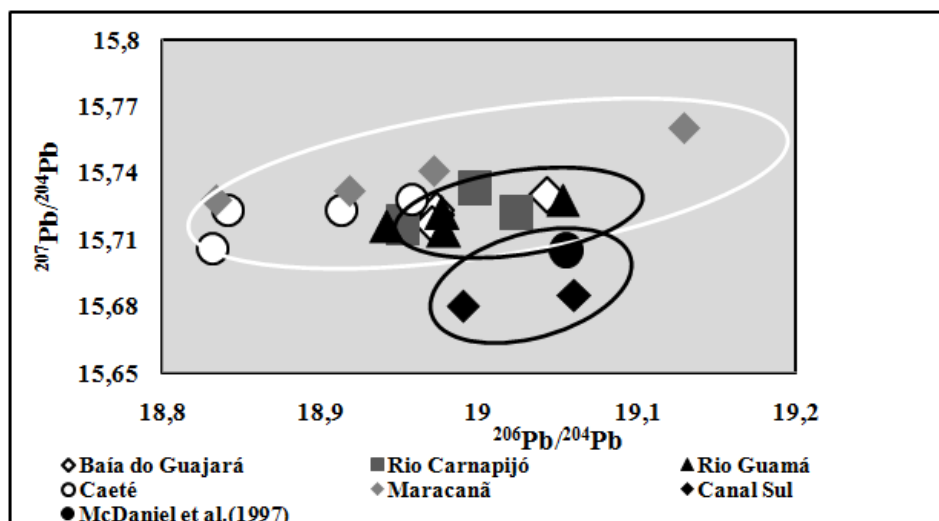


Figura 8 - Diagrama $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ das amostras de testemunhos de sedimentos de fundo dos setores estudados da Zona Costeira Amazônica: (◇) Baía do Guajará, (■) rio Carnapijó, (▲) rio Guamá, (○) rio Caeté, (◆) rio Maracanã, (♦) Canal Sul e (●) McDaniel *et al.*, (1997).

Os dados isotópicos de Nd e Sr dos sedimentos dos três setores foram incorporados no diagrama de ϵ_{Nd} vs. Sr de Viers *et al.*, (2008) e Medeiros Filho *et al.*, (2016), destacando os domínios das diversas unidades geológicas dos Andes e das regiões sub-andinas, de sedimentos em suspensão dos rios Solimões e Madeira (Figura 9), dos sedimentos da pluma do rio Amazonas nas costas do Amapá e da Guiana Francesa (Parra & Pujos, 1998; Zang *et al.*, 2015), e de sedimentos da ria do rio Tapajós provenientes de fontes paleoproterozoicas félsicas (Medeiros Filho *et al.*, 2016). Nesse diagrama foram também introduzidas a assinatura isotópica Sr-Nd estimada para a água do mar utilizando para Sr o valor de 0,70916 (Banner, 2004) e o valor de ϵ_{Nd} de -12,1 encontrado por Rousseau *et al.*, (2015) para Nd dissolvido na água do oceano Atlântico na proximidade da foz do rio Amazonas.

Os sedimentos do Canal Sul se posicionam no campo dos sedimentos do rio Solimões, mostrando que as variações ao longo do rio Amazonas até a desembocadura foram praticamente inexistentes, mantendo as características das fontes oriundas de rochas andinas e sub-andinas. Os sedimentos da costa Amapaense e da Guiana Francesa indicam uma contribuição de rochas mais antigas com participação maior de rochas Pré-Cambrianas nas fontes provavelmente trazida pelos rios que drenam o estado do Amapá, conforme já apontado em trabalhos anteriores (Parra & Pujos, 1998; Zang *et al.*, 2015). Uma situação similar é registrada na assinatura isotópica Sr-Nd dos sedimentos do Golfão Marajoara e das Reentrâncias Paraenses, sobretudo pelos valores mais negativos de Nd mas também pelos valores mais radiogênicos de Sr. Em todos os casos, a influência da água do mar para os sedimentos dos estuários e costeiros parecer ter sido mínima, de acordo com a posição de sua assinatura isotópica no diagrama.

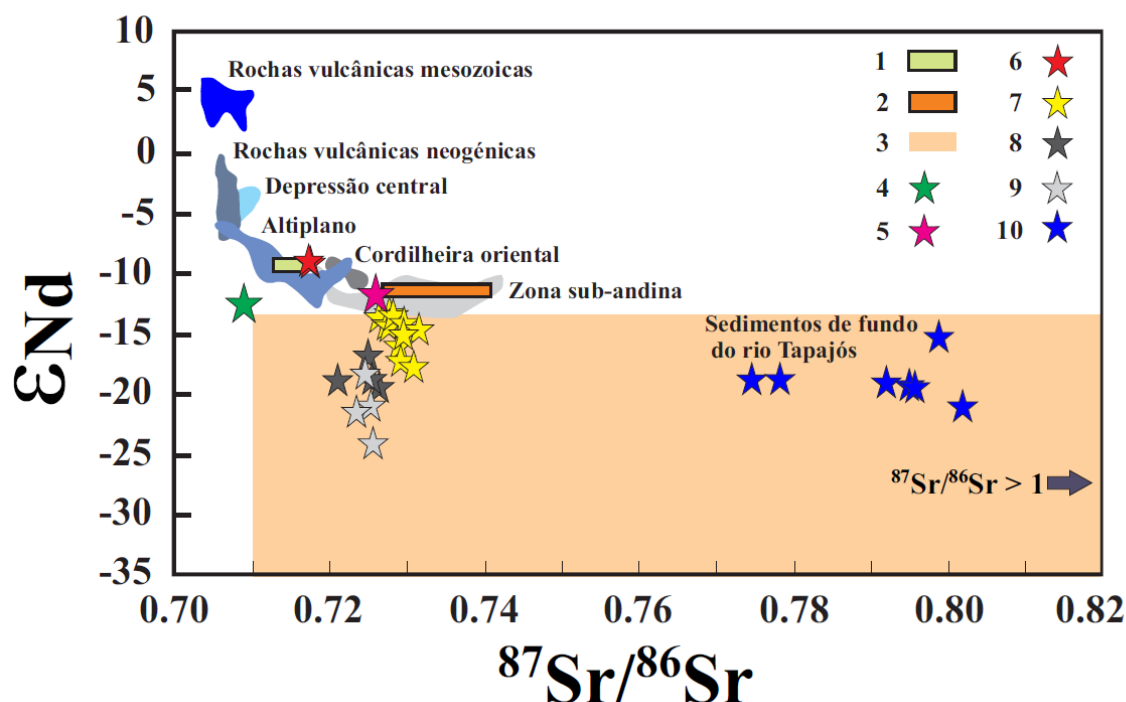


Figura 9 - ϵ_{Nd} vs. $^{87}Sr/^{86}Sr$ diagrama dos sedimentos de fundo da Zona Costeira Amazônica (Viers *et al.*, 2008; Medeiros filho *et al.* 2016, modificado). 1- Campo dos sedimentos do rio Solimões, 2- Campo dos sedimentos do rio Madeira 3- Campo da composição isotópica de Sr-Nd das unidades geológicas da Faixa Araguaia Província Tocantinse Cráton São Luís/Cinturão Gurupi, 4- Água do Mar (Rousseau *et al.*, 2015), 5- Sedimentos de fundo da pluma do rio Amazonas nas costas do Amapá, 6- Sedimentos do Canal Sul da foz do rio Amazonas, 7-Sedimentos de fundo da Baía do Guajará, rio Guamá e rio Carnapijó, 8-Sedimentos de fundo do rio Maracanã, 9- Sedimentos de fundo do rio Caeté, 10- Sedimentos de fundo do rio Tapajós.

Os dados isotópicos de Nd apontam para fontes précambrianas para os setores do Golfão Marajoara e das Reentrâncias Paraenses, entretanto diferentes entre os dois setores. Para avaliar essa hipótese, foram elaborados histogramas de frequência das idades modelo Nd- T_{DM} para os sedimentos de ambos os setores e comparados com as idades modelo das possíveis fontes pré-cambrianas presentes nas respectivas bacias de drenagem.

No caso dos sedimentos das Reentrâncias Paraenses, as idades modelo apresentam um intervalo entre 1,70 Ga e 2,37 Ga, excluindo-se um valor pontual de 2,83 Ga.

O levantamento das idades modelo Nd- T_{DM} das unidades dos fragmentos do Cráton de São Luis / Cinturão Gurupi que afloram no nordeste paraense aponta para um intervalo extenso entre 1,24 Ga e 2,63 Ga (Moura *et al.*, 2003; Klein *et al.*, 2005, 2012; Palheta *et al.*, 2009) porém com maior concentração no intervalo entre 1,94 Ga e 2,63 Ga que coincide com os valores encontrados dos sedimentos. Para os sedimentos do Golfão Marajoara, um intervalo de idade modelo Nd- T_{DM} entre 1,62 Ga e 1,99 Ga é definido, excetuando o valor de 1,41 Ga para uma amostra.

A bacia de drenagem do rio Pará inclui as bacias dos rios Tocantins e Araguaia que integram as unidades geológicas da Faixa Araguaia e da Província Tocantins. A Faixa Araguaia é composta predominantemente por formações metassedimentares com idades Nd- T_{DM} muito variável entre 1,38 Ga e 3,20 Ga, porém com um pico de frequência em torno de 1,65 Ga - 1,84 Ga (Moura *et al.*; 2008; Pinheiro *et al.*; 2011) que coincide com o intervalo de idades modelo Nd- T_{DM} dos sedimentos. Portanto, a Faixa Araguaia pode ser apontada com uma fonte provável dos sedimentos do Golfão Marajoara. Por outro lado, as idades Nd- T_{DM} das principais unidades magmáticas e metamórficas (principalmente ortognaisses e granitóides) da Província Tocantins se espalham entre 1,63 Ga e 3,04 Ga com uma frequência maior entre 2,10 Ga e 2,73 Ga (Fuck *et al.*, 2014), totalmente diferente das idades modelo dos sedimentos. Assim a comparação entre as idades modelo dos sedimentos e das possíveis fontes aponta para uma contribuição dominante das formações metassedimentares da Faixa Araguaia e subordinada das unidades do embasamento da Província Tocantins, mais afastada e menos sensível a erosão.

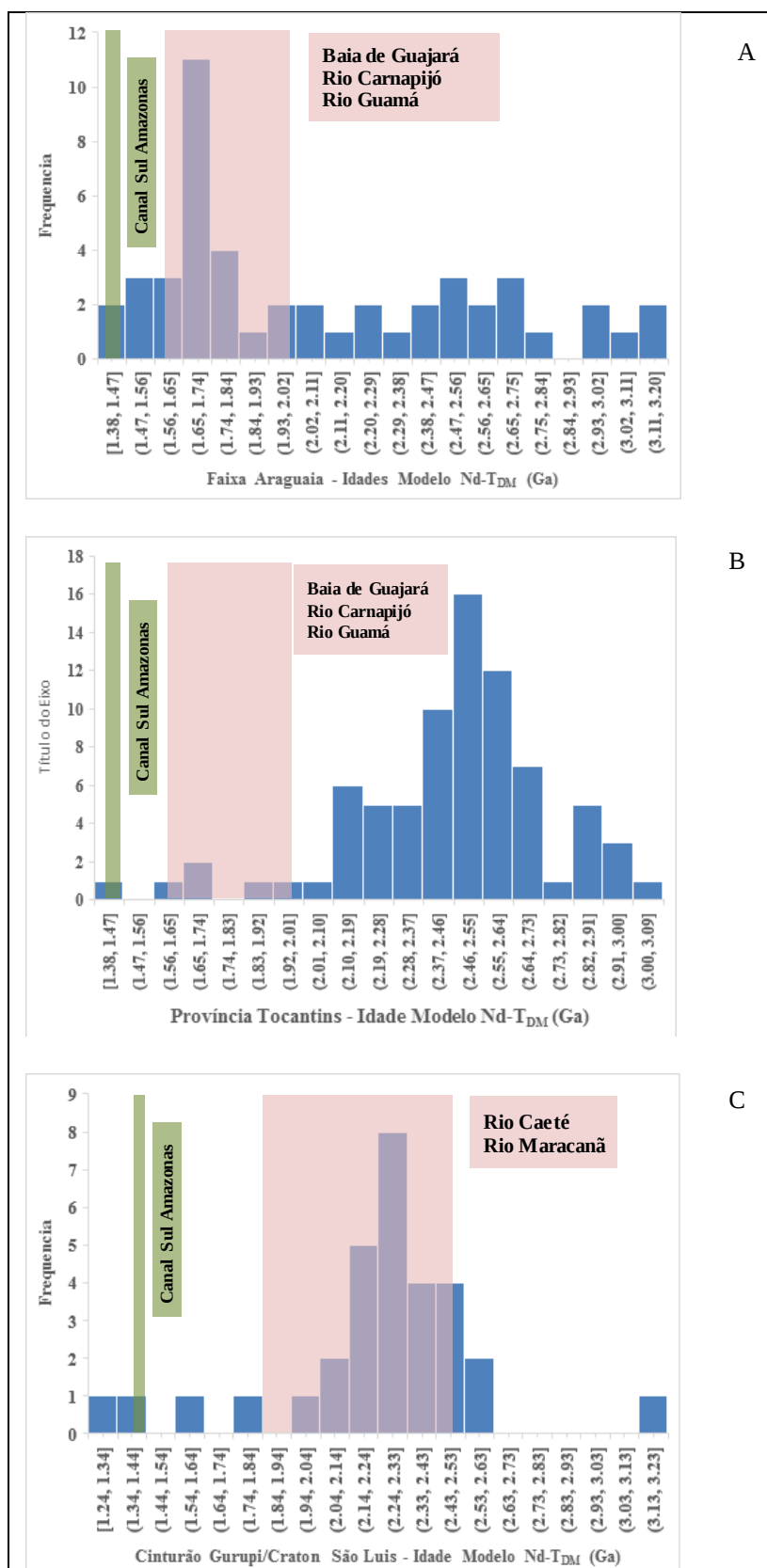


Figura 10- Diagramas de Frequência das idades modelo Nd-T_{DM} para as amostras de sedimentos de fundo comparando com os histogramas de frequência de idades Nd-T_{DM} das possíveis fontes. 10A: Idades modelo Nd-T_{DM} das amostras do Golfão Marajoara e das unidades geológicas da Faixa Araguaia (Moura *et al.*; 2008; Pinheiro *et al.*; 2011); 10B: Idades modelo Nd-T_{DM} das amostras do Golfão Marajoara e das unidades geológicas da Província Tocantins (Fuck *et al.*, 2014); 10C: Idades modelo Nd-T_{DM} das amostras das Reentrâncias Paraenses, Golfão Marajoara e das unidades geológicas dos fragmentos do Cráton de São Luis / Cinturão Gurupi (Moura *et al.*, 2003; Klein *et al.*, 2005,2012; Palheta *et al.*, 2009). As idades modelo Nd-T_{DM} das amostras do Canal Sul da foz do rio Amazonas também são apresentadas nos diagramas.

Conclusão

As características granulométricas dos sedimentos de fundo do Canal Sul da foz do rio Amazonas, do Golfão Marajoara e de estuários dos rios Caeté e Maracanã do setor das Reentrâncias Paraenses indicam condições hidrodinâmicas de alta energia, sobretudo no caso dos sedimentos do Canal Sul. A composição mineralógica da fração argila, formada predominantemente por esmectita, caulinita e illita é similar àquela encontrada para o baixo curso do rio Amazonas e a zona costeira.

Os sedimentos de fundo dos diversos setores não apresentaram diferenças significativas de composição química. Os sedimentos do Canal Sul apresentaram teores menores de Na_2O e K_2O e CIA maior, indicando um maior grau de intemperismo e teores de Hf e Zr indicando provavelmente menor abundância de zircão nos sedimentos. As assinaturas geoquímicas apontam para uma proveniência a partir de unidades geológicas félsicas da crosta continental superior.

As assinaturas isotópicas distintas de Sr, Pb e, principalmente, Nd dos sedimentos de fundo dos três setores estudados da Zona Costeira Amazônica indicam fontes distintas em natureza e idade. Os sedimentos do Canal Sul da foz do rio Amazonas são provenientes predominantemente dos Andes e regiões sub-andinas como já demonstrado em trabalhos anteriores. As assinaturas de Sr mais radiogênicas e valores mais negativos de ϵ_{Nd} dos sedimentos do Golfão Marajoara e dos estuários dos rios Caeté e Maracanã indicam uma contribuição maior de rochas pré-cambrianas nas suas fontes. As idades modelo Nd- T_{DM} dos sedimentos de fundo do Golfão Marajoara indicam uma participação predominante das unidades metassedimentares da Faixa Araguaia e subordinada das unidades magmáticas e metamórficas do embasamento da Província Tocantins. As idades modelo Nd- T_{DM} dos sedimentos dos estuários dos rios Caeté e Maracanã retrata uma forte contribuição das rochas do embasamento pré-cambriano (Fragmentos do Cráton de São Luís e Cinturão Gurupi) que afloram na região costeira do nordeste Paraense.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de pesquisa concedida a ECO, JML e pelo apoio financeiro dos projetos CNPq Universal (472.146/2008-4 e 485.539/2012-8). Os autores são gratos a equipe de técnicos dos laboratórios de Difração de raios-X e ao Pará-Iso do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA).

7. REFERÊNCIAS

- Acme Analytical Laboratories Ltd. <http://www.acmelab.com>. Acesso em Abril de 2009.
- www.sesmas.pa.gov.br/diretorias/recursos-hidricos/gesir/
- Allègre, C. J., Dupré, C., Nègrel, P., Gaillardet, J. 1996. Sr-Nd-Pb isotope systematics in Amazon and Congo River systems: Constrains about erosion process. *Chemical Geology*. **131**:93-112.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B. 1976. The upper Precambrian of South America. *Boletim Instituto de Geociências, USP*. **7**: 45-80.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A. 1977. Províncias estruturais brasileiras. In: Simpósio de Geologia do Nordeste, Campina Grande. *Atas*, p.363-391.
- Banner, J.L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth Science Reviews*. **65**:141-194.
- Basu, A.R., Sharma, M., DeCelles, P.G. 1990. Nd, Sr-isotopic provenance and trace element geochemistry, Bolivia and Peru. *Earth Planetary Science Letters*. **100** (1-3): 1-17.
- Borba, A.W., Mizusaki, A.M.P., Silva, D.R.A., Kawashita, K. 2003. Razões isotópicas $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ com traçadores de proveniência de rochas sedimentares siliciclásticas: Exemplos do grupo Camaquã (Paleozóico inferior, RS, Brasil). *Pesquisas em Geociências*. **30**(2): 39-50.
- Boucauyrand, C., Martin, F., Boaventura, G.R. 2008. Seasonal and provenance controls on Nd-Sr-Pb isotopic compositions of Amazon rivers suspended sediments and implications for Nd and Sr fluxes exported to the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*. **274**: 511-523.
- Bouchez, J., Lajeunesse, E., Gaillardet, J., Lanord, C. F., Maia, P.D., Maurice, L. 2010. Turbulent mixing in the Amazon River: The isotopic memory of confluences. *Earth and Planetary Science Letters*. **290**:37 -43.
- Clark, I., Fritz, P. 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. New York CRC Press. 328p.
- Corrêa, I.C.S., Ávila, M.D. 2001. Sedimentação da desembocadura do canal sul do rio Amazonas. Instituto de Geociências, UFRGS, Porto Alegre. *Pesquisas em Geociências*. **28** (2): 13-24.
- Costa, F.F., Lima, W.N., Dias, J.C. 2009. Avaliação hidrogeoquímica em áreas selecionadas na Bacia hidrográfica do rio Maracaná (Nordeste do Pará). *HOLOS Environmental*. V.9, n2, 167p.
- De Paolo, D.J., 1981. Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and implications for crust formation and mantle evolution in the Proterozoic. *Nature*. **291**:193-197.
- De Paolo, D.J., Wasserburg, G.J. 1976. Nd isotopic variations and Petrogenetic models. *Geophysical Research Letters*. **3**(5): 259-252.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C.J., Storey, C.D., Cawood, P.A. 2011. From sediments to their source rocks: Hf and Nd isotopes in recent river sediments. *Geology*. **39**:407-410.
- Faure, G., Mensing, T.M. 2005. Isotopes: Principles and Applications. New York, John Wiley & Sons. 3ed. 928p.
- Fuck, R.A.; Dantas, E.L; Pimentel, M.M.; Botelho, N.F.; Armstrong, R.; Laux, J.H.; Junges, S.L.; Soares, J.E.; Praxedes, I.F. 2014. Paleoproterozoic crust-formation and reworking events in the Tocantins Province, central Brazil: A contribution for Atlantic supercontinent reconstruction. *Precambrian Research*. **244**: 53-74
- Garçon, M., Chauvel, C., France-Lannord, C., Limonta, M., Garzanti, E. 2014. Which minerals control the Nd-Hf-Sr-Pb isotopic compositions of river sediments?. *Chemical Geology*. **364**:42-55.

- Garçon, M., Chauvel, C., France-Lanord, C., Limonta, M., Garzanti, E., 2013. Removing the “heavy mineral effect” to obtain a new Pb isotopic value for the upper crust. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **14**, 9. <http://dx.doi.org/10.1002/ggge.20219>.
- Gibbs, R.J. 1967. Geochemistry of the Amazon river system, part I. The factor that control the salinity and composition and concentration of the suspended solids. *Geological Society of America Bulletin*. **78**:1203-1232.
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B. 1988. Nd e Sr isotopic systematic of river water suspended material. Implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Sciences Letters*. **87**:249-265.
- Gregório, A.M.S., Mendes, A.S. 2009. Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Pará River estuary (Guajara Bay, Amazon). *Continental Shelf Research*. **29**: 609 - 618.
- Gromet, P.L., Dymek, P.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L., 1984. The North American Shale Composite: its composition, major and minor element characteristics. *Geochimica Cosmochimica Acta*. **48** (12):2469-2482.
- Hasui, Y., Abreu, F.A.M., Villas, R.N.N. 1984a. Província Parnaíba. In: Almeida, F.F.M., Hasui, Y. (Coord.) O Pré-cambriano do Brasil. São Paulo: Edgard Blücher, p. 36-45.
- Horbe, A.M.C., Trindade, I.R., Dantas, E.L., Santos, R.V., Roddaz, M. 2014. Provenance of quaternary and modern alluvial deposits of the Amazonian floodplain (Brazil) inferred from major and trace elements and Pb–Nd–Sr isotopes. *Paleogeography, Paleoclimatology and Paleoecology*. **411**:144-154.
- Horbe, A.M.C., Trindade, I.R. 2009. Química, isotópicos de Pb e proveniência de sedimentos da bacia do rio Solimões. *Revista Brasileira de Geociências*. **39**: 2-4.
- Hurley, P.M., Almeida, F.F.M., Melcher, G.C., Cordani, U.G., Rand, J.R., Kawashita, K., Vandomos, P., Pinson, W.H., Fairbairn, H.W. 1967. Test of continental drift by comparison of radiometric ages. *Science*. **157**:495–500.
- IBGE 2000, Atlas nacional do Brasil. 3ª Edição. Rio de Janeiro.
- IDESP. 1990. Um estudo Ambiental do estuário Guajarinó. (Relatório de Pesquisa, 17) 154p.
- Klein, E.L., Rodrigues, J.B., Lopes, E.C.S., Soledade, G.L. 2012. Diversity of Rhyacian granitoids in the basement of the Neoproterozoic-Early Cambrian Gurupi Belt, northern Brazil: Geochemistry, U–Pb zircon geochronology, and Nd isotope constraints on the Paleoproterozoic magmatic and crustal evolution. *Precambrian Research*. **220-221**:192-216.
- Klein, E.L., Lopes, E.C.S. 2011. Geologia e recursos minerais da Folha Centro Novo do Maranhão - SA.23-Y-B-I, Estados do Maranhão e Pará, Escala 1:100.000. CPRM, Belém (CD-ROM).
- Klein, E.L., Moura, C.A.V. 2008. São Luís Craton and Gurupi Belt (Brazil): possible links with the West African Craton and surrounding Pan-African belts. In: Pankhurst, R. et al. (Org.). West Gondwana: Pre-Cenozoic correlations across the South Atlantic Region. London: The Geological Society of London (*Geological Society*, Special Publications). **294**:137-151.
- Klein, E.L., Moura, C.A.V., Pinheiro, B.L.S. 2005a. Paleoproterozoic crustal evolution of the São Luís Craton, Brazil: evidence from zircon geochronology and Sm–Nd isotopes. *Gondwana Research*. **8**(2):177-186.
- Klein, E.L., Moura, C.A.V., Krymsky, R., Griffin, W.L. 2005b. The Gurupi belt in northern Brazil: lithostratigraphy, geochronology, and geodynamic evolution. *Precambrian Research*. **141**: 83-105.
- Lafon, J.M., Rodrigues, E.M.S., Scheller, T. 1993. Geocronologia Pb–Pb em feldspato e rocha total: procedimento experimental e exemplos de aplicação. In: IV Congresso Brasileiro de Geoquímica, Brasília, *Boletim resumos expandidos*. Brasília/DF, p. 242 - 244.

- Lesquer, A., Beltrão, J.F., De Abreu, F.A.M. 1984. Proterozoic links between northeastern Brazil and West Africa: a plate tectonic model based on gravity data. *Tectonophysics*. **110**(1-2):9-26.
- Mahiques, M.M., Tassinari, C.C.G., Marcolini, S., Violante, R.A., Figueira, R.C.L., Silveira, I.C. A., Burone, L., Sousa, S.H.M. 2008. Nd and Pb isotope signatures on the Southeastern South American uppermargin: Implications for sediment transport and source rocks. *Marine Geology*. **250**:51-63.
- Medeiros Filho, L.C., Lafon, J.M., Souza Filho, P.W.M. 2016. Pb-Sr-Nd isotopic tracing of the influence of Amazon river on bottom sediments in the lower Tapajós river. *Journal of South American Earth Sciences*. **70**: 36-48.
- McDaniel, D.K., McLennan, S.M., Hanson, G.N. 1997. Provenance of the Amazon Fan muds: Constraints from Nd and Pb isotopes, in Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., and Peterson, L.C., eds., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results: College Station, Texas, Ocean Drilling Program*. **155**:169-176.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews Mineralogy Geochemistry*. **21**(1):169-200.
- Millot, R., Allègre, C.J., Gaillardet, J., Roy, S. 2004. Lead isotopic systematics of major riversediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crustal. *Chemical Geology*. **203**:75-90.
- Moura, C.A.V.; Abreu, F.A.M.; Klein, E.L.; Palheta, E.S.M.; Pinheiro, B.L.S. 2003. Geochronology of the São Luis Craton and the Gurupi Belt, Brazil. In: IV South American Symposium on Isotope Geology- SSAGI, Salvador, short papers. v.4 p.225-228.
- Moura, C.A.V., Pinheiro, B.L.S., Nogueira, A.C.R., Gorayeb, P.S.S., Galarza, M.A. 2008. Sedimentary provenance and palaeoenvironment of the Baixo Araguaia Supergroup: constraints on the palaeogeographical evolution of the Araguaia Belt and assembly of west Gondwana. *Geological Society*. **294**:173-196.
- Nesbitt, H.W., Young, G.M. 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica Cosmochimica Acta*. **48**: 1523-1534.
- Oliveira, E.C., Lafon, J.M., Corrêa, J.A.M., Carvalho, J.H.S., Dias, F.F., Taddei, M.H.T. 2015. Distribuição dos metais traços em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém, PA (margem oeste da baía do Guajará e rio Carnapijó). *Geochimica Brasiliensis*. **29**(2):139-153.
- Oliveira, E.C., Lafon, J.M., Corrêa, J.A.M., Carvalho, J.H.S. 2016. Distribution and isotopic composition of lead bottom sediments from the hydrographic system of Belém, Pará (western margin of Guajará Bay and Carnapijó River). *Brazilian Journal of Geology*, **46**(1):197-208.
- Padoan, M., Garzanti, E., Harlavan, Y., Villa, I.M., 2011. Tracing Nile sediment sources by Srand Nd isotope signatures (Uganda, Ethiopia, Sudan). *Geochimica Cosmochimica Acta*. **75**:3627-3644.
- Palheta, E.S.M., Abreu, F.A.M., Moura, C.A.V. 2009. Granitóides proterozóicos como marcadores da evolução geotectônica da região nordeste do Pará, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. **39**(4):647-657.
- Pará 30 Graus: www.para30graus.pa.gov.br/Rec_CAatlantica.htm. Acesso em Julho de 2015.
- Parra, M., Pujos, M. 1998. Origin of late Holocene fine-grained sediments on the French Guiana shelf. *Continental Shelf Research*. **18**:1613-1629.
- Pfaffstetter O. 1989. Classificação de Bacias Hidrográficas – Metodologia de Codificação. Rio de Janeiro, RJ: DNOS, 1989. p. 19.
- Pinheiro, B.L.S.; Moura, C.A.V.; Gorayeb, P.S.S. 2011. Proveniência das rochas metassedimentares do Cinturão Araguaia com base em datações Pb-Pb em zircão e idades-modelo Sm-Nd. *Revista Brasileira de Geociências*. **41**(2): 304-318.

- Platzner, I., Ehelichs, S., Halicz, L. 2001. Isotope-ratio measurements of lead in NIST reference materials by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. **370**: 624-628.
- Pejrup, M. 1988. The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach. In: Boer, P. L., VanGelder, A., Nio, S. D. (Eds.). *Tide-influenced Sedimentary Environments and Facies*. D. Reidel, Dordrecht. 289 - 300p.
- Roddaz, M., Viers, J., Brusset, S., Baby, P., Herail, G., 2005. Sediment provenances and drainage evolution of the Neogene Amazonian foreland basin. *Earth Planetary Science Letters*. **239**: 57-78.
- Roig, H.L., Rego, A.P.M., Dantas, E.L., Meneses, P.R., Walde, D.H.G., Gioia, S.M.L.C., 2005. Assinatura isotópica Sm-Nd de sedimento em suspensão: implicações na caracterização da proveniência dos sedimentos do rio Paraíba do Sul, São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, **35**(4): 503- 514.
- Rosseti, D.F. 2006. Evolução sedimentar miocênica nos estados do Pará e Maranhão. INPE. **1**:1-15.
- Rosseti, D.F. 2001. Late Cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes. *Journal of South American Earth Sciences*, **14**:77-89.
- Rousseau, T.C.C, Sonke, J. E., Chmellef, J., Van Beek, P., Souhaut, M., Boaventura, G., Seyler, P., Jeandel, C. 2014. Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary. *Nature Communications*. DOI: 10.1038/ncomms8592
- Rudnick, R.L., Gao, S. 2003. Composition of the Continental Crust. In: Holland, H.D. and Turekian, K.K. Eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, New York. 1-64p.
- Santos, R.V., Sondag, F., Cochonneau, G., Lagane, C., Brunet, P., Hattingh, K., Chaves, J.G.S. 2014. Source area and seasonal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in rivers of the Amazon basin. *Hydrology Process*. (Published online in Wiley Online Library).
- Santos, S.N., Lafon, J.M., Corrêa, J.A.M., Babinski, M., Dias, F.F., Taddei, M.H.T. 2012. Distribuição e assinatura de Pb em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém-Pará). *Química Nova*. **35**(2):249 - 256.
- Silva, P.R. 2014. Os rios paraenses: uma breve descrição potamográfica. *Boletim Amazônico de Geografia*. **1**(2):88-104.
- Shepard, F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*. **24**:151-158.
- Souza, S.R., Oliveira, A.O., Hartmann, C. 2008. Utilização do testemunhador *Russian Pet Borer* no Saco do Martins e Arraial, Estuário da Laguna dos Patos: RS, Brasil. *Gravel*. **6**(1): 1-13.
- Souza Filho, P.W.M., Cunha, E.R.S.P., Sales, M.E.C., Souza, L.F.M.O., Costa, F.R. 2005. Bibliografia da Zona Costeira Amazônica. Belém/Pa. Museu Paraense Emílio Goeldi, Universidade Federal do Pará, Petrobrás. 401p.
- Souza Filho, P.W.M., El-Robrini, M. 1996. Morfologia, processos de sedimentação e litofáceis dos ambientes morfosedimentares da Planície Costeira Bragantina-Nordeste do Pará (Brasil). *Geonomos*. **4**:1-16.
- Távora, V.A.; Santos, A.A.; Araújo, R.N. 2010. Localidades fossilíferas da Formação Pirabas (Mioceno Inferior). *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Naturais*, **5**(2): 207-224.
- Taylor, S.R., McLennan, S.H. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 312p.
- Torquato, J.R.F., Cordani, U.G. 1981. Brazil-Africa geological links. *Earth Science Reviews*. **17**: 155-176.
- Viers, J., Roddaz, M., Filizola, N.P., Guyot, J.L., Sondag, F., Brunet, P., Zouiten, C., Boucayrand, C., Martin, F., Boaventura, G.R. 2008. Seasonal and provenance controls on Nd-Sr isotopic compositions of Amazon rivers suspended sediments and implications for

- Nd and Sr fluxes exported to the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*. **274**(3-4): 511-523.
- Zhang, Y., Chiessi, C. M., Mulitza, S., Zabel, M., Trindade, R. I. F., Hollanda, M. H. B.M., Dantas, E. L., Govin, A., Tiedemann, R., Wefer, G. 2015. Origin of increased terrigenous supply to the NE South American continental margin during Heinrich Stadial 1 and the Younger Dryas. *Earth and Planetary Science Letters*. **432**:493-500.
- Wentworth, C.K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*. **30**:377-392.
- Wu, W.; Zheng, H.; Xu, S.; Yang, J.; Yin, H. 2012. Geochemistry and provenance of bed sediments of the large rivers in the Tibetan Plateau and Himalayan region. *International Journal of Earth Sciences (GeolRundsch)*. **101**:1357–1370

CAPÍTULO 8

8. CONCLUSÕES

Nesse capítulo, serão apresentadas as principais conclusões formuladas a partir dos resultados obtidos na tese.

O estudo das características granulométricas dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía de Guajará e do rio Carnapijó indicou que os sedimentos variam de arenosos a areia siltica, refletindo condições hidrodinâmicas muito altas pela ação direta das correntes fluviais e de maré.

Os sedimentos apresentaram homogeneidade mineralógica e as taxas de sedimentação foram similares ao longo da margem oeste da baía, com valores em torno de $0,7 \text{ cm.ano}^{-1}$, de acordo com a datação pelo método de ^{210}Pb realizada neste trabalho e em estudos anteriores (Santos *et al.*, 2012). As concentrações dos metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn na margem oeste da baía do Guajará variaram em intervalos próximos aos do rio Carnapijó. Os teores de metais traços indicaram que não há evidência de contribuição antropogênica significativa na margem oeste da baía e o rio Carnapijó, porém sugeriram um processo incipiente de ação antrópica no caso do Pb. As concentrações trocáveis apresentaram valores sistematicamente abaixo do valor de referência *TEL*, e mostraram, portanto, que os metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn não estão causando efeitos danosos a biota, nesses setores do sistema estuarino de Belém. A comparação com os teores desses mesmos metais nos sedimentos da orla de Belém apontou para uma contribuição maior dos efluentes domésticos e rejeitos industriais da cidade de Belém para os elementos Pb e Ni, seguido pelo Cr e praticamente inexistente para o Cu e Zn. Por fim, o estudo indicou que os teores dos metais traços dos sedimentos de fundo do rio Carnapijó são adequados para serem utilizados como *background* em futuros estudos geoquímicos para monitoramento ambiental do sistema estuarino da região de Belém.

A assinatura isotópica dos sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará confirma uma contribuição antropogênica em relação ao Pb, como foi previamente mostrado por Santos *et al.*, (2012). Porém, esta contribuição é incipiente, e como até o momento nenhum dano ambiental ocorreu. Ao longo da baía, a acumulação de Pb com a origem antropogênica está relacionado aos processos recentes que se tornaram mais eficientes nos últimos 10 anos, como mostram as diferenças de assinatura isotópica entre os sedimentos da baía do Guajará analisados neste estudo e aquelas analisadas por Santos *et al.*, (2012). Considera-se que tais alterações podem estar ligadas ao rápido crescimento da população dentro da cidade de Belém.

No rio Carnapijó, as assinaturas isotópicas mostram que esta área ainda não foi afetada pela atividade humana. A concentração média de Pb ($20,5 \pm 4,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e a assinatura isotópica ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,196 \pm 0,004$) confirmam os valores anteriormente propostos por Moura *et al.*, (2004) e Santos *et al.*, (2012). As assinaturas isotópicas do material em suspensão da área leste da baía do Guajará (orla de Belém $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,188$) e a margem ocidental (região insular: $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,174$) da baía do Guajará mostraram que os esgotos e efluentes domésticos de Belém é uma importante fonte antropogênica de Pb nos sedimentos de fundo da baía do Guajará, e que este material em suspensão é um mecanismo de transporte eficiente de metais para a margem ocidental da baía. A este respeito, existe uma maior acumulação na parte sul, que é a secção mais estreita da baía, provavelmente devido ao efeito das marés na confluência com o rio Guamá. No entanto, devido à similaridade das assinaturas isotópicas de Pb com os efluentes domésticos, os aerossóis não podem ser totalmente descartados como uma possível fonte antropogênica de acumulação de chumbo na baía de Guajará.

Os resultados isotópicos demonstram o potencial de usar a assinatura isotópica de Pb como uma ferramenta para a indicação da atividade humana e para detectar futuramente na contaminação de sedimentos de fundo, mesmo em um ambiente hidrodinâmico complexo dentro de uma área que está apenas minimamente impactada pela ocupação humana.

Em relação às variações temporais, ao longo dos últimos 45-50 anos que correspondem ao período de deposição dos testemunhos de sedimentos de fundo da margem oeste da baía do Guajará e do rio Carnapijó observou-se um aumento da fração areia, junto com diminuição das frações silte e argila da base para o topo que devem refletir uma evolução para condições hidrodinâmicas um pouco mais altas ao longo do tempo. Não foram encontradas diferenças mineralógicas ao longo dos testemunhos (esmectita, illita, caulinita, além do quartzo), sugerindo que não houve variação de proveniência dos sedimentos, como era de se esperar tendo em vista o intervalo de tempo muito curto ao qual correspondem os testemunhos. Essa composição mineralógica é coerente com os resultados mineralógicos anteriormente obtidos para os sedimentos de fundo da baía do Guajará e do rio Guamá (Pereira & Corrêa, 2002; Saraiva, 2007; Santos *et al.*, 2012). As fortes correlações dos metais com Fe e Al apontam o papel dos argilominerais e dos óxidos e hidróxidos de Fe na complexação dos metais. A por outro lado, a ausência de correlação dos metais com matéria orgânica pode ser explicada pelo fato dessa matéria orgânica ser originada apenas por restos de vegetação e detritos animais, a qual pode apresentar baixa capacidade de absorção dos metais (Lima *et al.*, 2004).

Os teores de metais Cu, Cr, Ni, Pb e Zn apresentaram variações ao longo dos testemunhos de sedimento de fundo de ambas as áreas, com aumentos ou diminuição de concentração, sem nenhum *trend* aparente. Esse comportamento não permite evidenciar uma contribuição antropogênica significativa para os teores de metais pesados nos sedimentos dos setores estudados ao longo dos últimos 45-50 anos. A comparação das composições isotópicas de Pb ao longo dos testemunhos das duas áreas, mostram que ocorre uma diminuição desta razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ nos 20cm mais superficiais dos testemunhos da margem oeste da baía do Guajará, não observada nos testemunhos do rio Carnapijó. Essa diminuição para valor da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de até 1,180 indicam uma provável contribuição antropogênica nos últimos 15 anos na margem oeste da baía do Guajará

Em relação ao estudo dos sedimentos de fundo dos diversos setores do litoral paraense da Zona Costeira Amazônica, as características granulométricas dos sedimentos de fundo do Canal Sul da foz do rio Amazonas, do Golfão Marajoara e de estuários dos rios Caeté e Maracanã do setor das Reentrâncias Paraenses indicam condições hidrodinâmicas de alta energia, sobretudo no caso dos sedimentos do Canal Sul. A composição mineralógica da fração argila, formada predominantemente por esmectita, caulinita e ilita é similar àquela encontrada para o baixo curso do rio Amazonas e a zona costeira.

Os sedimentos de fundo dos diversos setores não apresentaram diferenças significativas de composição química. Os sedimentos do Canal Sul apresentaram teores menores de Na_2O e K_2O e CIA maior, indicando um maior grau de intemperismo e teores de Hf e Zr indicando provavelmente menor abundância de zircão nos sedimentos. As assinaturas geoquímicas apontam para uma proveniência a partir de unidades geológicas félsicas da crosta continental superior.

As assinaturas isotópicas distintas de Sr, Pb e, principalmente, Nd dos sedimentos de fundo dos três setores estudados da Zona Costeira Amazônica indicam fontes distintas em natureza e idade. Os sedimentos do Canal Sul da foz do rio Amazonas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7176-0,7177$; ϵ_{Nd} de -9,42 e -9,09; $\text{Nd}-T_{\text{DM}} = 1,40-1,43$ Ga) são provenientes predominantemente dos Andes e regiões sub-andinas como já demonstrado em trabalhos anteriores. As assinaturas de Sr mais radiogênicas e valores mais negativos de ϵ_{Nd} dos sedimentos do Golfão Marajoara ($0,7267 < ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,7316$; $-17,97 < \epsilon_{\text{Nd}} < -13,58$) e dos estuários dos rios Caeté e Maracanã ($0,7220 < ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0,7264$; $-24,05 < \epsilon_{\text{Nd}} < -17,58$) indicam uma contribuição maior de rochas pré-cambrianas nas suas fontes.

As idades modelo Nd- T_{DM} (1,62-1,99 Ga) dos sedimentos de fundo do Golfão Marajoara indicam uma participação predominante das unidades metassedimentares da Faixa Araguaia e subordinada das unidades magmáticas e metamórficas do embasamento da Província Tocantins.

As idades modelo Nd- T_{DM} (1,70-2,83 Ga) dos sedimentos dos estuários dos rios Caeté e Maracanã retrata uma forte contribuição das rochas do embasamento pré-cambriano (Fragmentos do Cráton de São Luís e Cinturão Gurupi) que afloram na região costeira do nordeste Paraense.

REFERÊNCIAS

ACME Laboratories Ltd. Disponível em:

<http://acmelab.com./pdfs/Acme_Price_Brochure.pdf>.

<www.sesmas.pa.gov.br/diretorias/recursos-hidricos/gesir/>. Acesso em: Abril de 2009.

Allègre, C.J.; Dupré, C.; Nègre, P.; Gaillardet, J. 1996. Sr-Nd-Pb isotope systematics in Amazon and Congo River systems: Constrains about erosion process. *Chemical Geology*, **131**:93-112.

Allinson, M.A.; Lee, M.T.; Ogston, A.S.; Aller, R.C. 2000. Origin of Amazon mudbanks along the northeastern coast of South America. *Marine Geology*. **163**:241-256

Almeida, F.F.M.; Hasui, Y.; Brito Neves, B.B. 1976. The upper Precambrian of South America. *Boletim Instituto de Geociências, USP*. **7**: 45-80.

Almeida, F.F.M.; Hasui, Y.; Brito Neves, B.B.; Fuck, R.A. 1977. Províncias estruturais brasileiras. In: Simpósio de Geologia do Nordeste, Campina Grande. *Atas*, 363-391p.

Araújo, L.C.L. 2009. *Caracterização geoquímica e isotópica de Pb em sedimentos de fundo do rio Ariri e Igarapé Ananim (Belém-PA)*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia), Faculdade de Geologia, Instituto de Geociências, UFPa, Belém, 92p.

ATSDR. 1990. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for copper*. Syracuse, US Departament of Commerce.

ATSDR. 1993. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for lead*. Atlant, 307p.

Banner, J.L. 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to earth surface processes and chemical stratigraphy. *Earth Science Reviews*, **65**:141-194.

Basu, A.R., Sharma, M., DeCelles, P.G. 1990. Nd, Sr-isotopic provenance and trace element geochemistry, Bolivia and Peru. *Earth Planetary Science Letters*. **100** (1-3): 1-17.

Belúcio,E.F. 1999. Estudo da composição isotópica de chumbo em sedimentos de fundo do furo Maguari. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia), Faculdade de Geologia, Instituto de Geociências, UFPa, Belém, 39p.

Bindler,R.; Renberg,I.; Anderson,N.J.; Appleby, P.G.; Emteryd,O.; Boyle,J. 2001. Pb isotope ratios of lake sediments in West Greenland: inferences on pollution sources. *Atmospheric Environment*, **35**:4675-4685.

Bird,G. 2011. Provenancing anthropogenic Pb within the fluvial environment: Developments and challenges in the use of Pb isotopes. *Environment International*, **37**:802-819.

Bird,G.; Brewer,P.A.; Macklin,M.G.; Nikolova,M.; Kotsev,T.; Mollov,M.; Swain,C. 2010. Quantifying sediment - associated metal dispersal using Pb isotopes: Application of binary and multivariate mixing models at the catchment - scale. *Environmental Pollution*, **158**:2158-2169.

Bollhöfer,A.; Rosman,K.J.R. 2000. Isotopic source signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(19):3251-3262.

Borba,A.W.; Mizusaki,A.M.P.; Silva,D.R.A.; Kawashita,K. 2003. Razões isotópicas $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ com traçadores de proveniência de rochas sedimentares siliciclásticas: Exemplos do grupo Camaquã (Paleozóico inferior, RS, Brasil). *Pesquisas em Geociências*. **30**(2): 39-50.

Boucayrand,C.; Martin,F.; Boaventura,G.R. 2008. Seasonal and provenance controls on Nd-Sr-Pb isotopic compositions of Amazon rivers suspended sediments and implications for Nd and Sr fluxes exported to the Atlantica Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*. **274**: 511- 523.

Bouchez,J.; Lajeunesse,E.; Gaillardet,J.; Lanord,C.F.; Maia,P.D.; Maurice,L. 2010. Turbulent mixing in the Amazon River: The isotopic memory of confluences. *Earth and Planetary Science Letters*.**290**:37 -43.

Brady,J.P.; Ayoko,G.A.; Martens,W.N.; Goonetilleke, A. 2014. Enrichment, distribution and sources of heavy metals in the sediments of Deception Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*. **81**: 248 - 255.

Brekhovskikh,V.F.; Volkova,Z.V.; Katunin,D.N.; Kazmiruk,V.D.; Kazmiruk,T.N.; Ostrovskaya,E.V. 2002. Heavy Metals in Bottom Sediment in the Upper and Lower Volga. *Water Resources*. **29**(5):539–547.

Bur,T.; Probst,J.L.; N'guessan,M.; Probst,A. 2009. Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France). *Applied Geochemistry*, **24**:1324-1338.

Calado,B.O. 2008. Geoquímica Elemental isotópica (Sr e Nd) como traçadores de poluentes antrópicos, caso de estudo: Fosfogesso de Cubatão (SP). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências de São Paulo.

Callender,E. 2011. Heavy metals in the environment – historical trends *In*: Holland H.D., Turekian K.K. (eds.). *Radioactive Geochronometry*. New York, Academic Press, Elsevier, 463p.

Carvalho,M.C. 2001. Investigação do registro histórico da composição isotópica do Pb e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos no Lago Água Preta, região metropolitana de Belém - Pará. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPa. 93p.

Carvalho,Z.L. 2002. Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo nas proximidades do distrito de Icoaraci – PA. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPa, 84p.

Carvalho,J.H.S. 2012. Distribuição e registro histórico de metais pesados e assinatura isotópicas de Pb em testemunhos de sedimentos de fundo da baía do Guajará, Belém-PA., Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPa, 89p.

Cazotti, R. I. 2003. Geocronologia de sedimentos recentes com ^{210}Pb : Metodologia e critérios para sua aplicação em Lagos e Represas. Tese de Doutorado. Centro de Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos. 129p.

CETESB. 2012. Ficha de informação toxicológica do níquel e seus compostos.

Chakraborty,P.; Ramteke,D.; Chakraborty,S.; Nath,B.N. 2014. Changes in metal contamination levels in estuarine sediments around India – An assessment. *Marine Pollution Bulletin*. **78**:15 – 25.

Cheng,H.; Hu, Y. 2010. Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. *Environmental Pollution*.**158**:1134-1146.

Chiaradia,M.; Chenhall,B.E.; Depers, A.M.; Gulson,B.L.; Jones,B.G. 1997. Identification of historical lead sources in roof dust and recent lake sediments from an industrialized area: indications from lead isotopes. *Science Total Environment*. **205**:107-28.

Clark, I., Fritz, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. New York, CRC Press, 328p.

Cocherie,A.; Robert,M. 2007. Direct measurement of lead isotope ratios in low concentration environmental samples by MC-ICP-MS and multi-ion counting. *Chemical Geology*, **243**:90-104.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 2012. Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 a janeiro de 2012. Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA. DF.

Cordeiro,C.A. 1987. Estudo da salinização no estuário do rio Pará no trecho Belém-Mosqueiro. Dissertação de Mestrado. Centro de Geociências, UFPa, 109p.

Corrêa,J.A.M.; Pereira,K.R. 2002. Estudo da dispersão de metais pesados em sedimentos da orla de Belém. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Série Ciências da Terra*. **14**: 79 - 101.

Corrêa,I.C.S.; Ávila,M.D. 2001. Sedimentação da desembocadura do canal sul do rio Amazonas. Instituto de Geociências, UFRGS. Pesquisas em Geociências. **28**(2):13-24. Porto Alegre.

Costa,F.F.; Lima,W.N.; Dias,J.C. 2009. Avaliação hidrogeoquímica em áreas selecionadas na Bacia hidrográfica do rio Maracanã (Nordeste do Pará). *HOLOS Enviromental*. **9**(2):167.

Covelli,S.; Fontolan,G. 1997. Application of a normalization procedure indetermining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*. **30**:34 – 45.

De Paolo, D.J., 1981. Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and implications for crust formation and mantle evolution in the Proterozoic. *Nature*. **291**:193–197.

De Paolo, D.J., Wasserburg, G.J. 1976. Nd isotopic variations and Petrogenetic models. *Geophysical Research Letters*. **3**(5):259-252.

Delfino, I.B. 2006. Geoquímica dos sedimentos superficiais de fundo do estuário Maracanã, NE do Pará. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências, UFPA. 165p.

Dhuime, B.; Hawkesworth, C.J.; Storey, C.D.; Cawood, P.A. 2011. From sediments to their source rocks: Hf and Nd isotopes in recent river sediments. *Geology*. **39**:407-410.

Dias, F.F.; Taddei, M.H.T.; Nascimento, S.M.; Lafon, J.M. 2010. ²¹⁰Pb geochronology of sediments from the Guamá River and Guajará Bay in the Amazon region, Belem, Brazil. *Atoms for Peace: an International Journal (AFP)*, **3**:26-32.

Dias, L.M.M. 1995. Balneabilidade das praias estuarinas da ilha de Mosqueiro (PA): Uma visão geoquímica ambiental. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências, UFPA. 134p.

Dickin, A.L. 1997. Radiogenic Isotope Geology. Cambridge. University Press, Cambridge. 425p.

Dickin, A. P. 2005. Radiogenic Isotope Geology. Second Edition.

Doe, B.R.; Zartman, R.E.; Plumbotectonics. In: Barnes, H.L. 1979. Geochemistry of hidrothermal ore deposits. New York. Willey. 20-70p.

Dong, Z.; Bao, Z.; Wu, G. 2010. Lead Concentration Distribution and Source Tracing of Urban/Suburban Aquatic Sediments in Two Typical Famous Tourist Cities: Haikou and Sanya, China. *Bull Environment Contamination Toxicological*. **85**:509-514.

Egreja Filho, F.B. 1993. Avaliação da ocorrência e distribuição dos metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano. Dissertação de Mestrado em Agronomia/ Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa. 176p.

Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias (EMBRAPA). 1997. Manual de métodos de análises de solo. 2ed. Rev. Atual. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisas de Solos. 1997. 212p.

Esteves, F. A. 1998. Limnologia. Rio de Janeiro. Inep: Interciência. 602p.

Ettler,V.; Mihaljevic,M.; Sebek,O.; Molek,M.; Grygar,T.; Zeman,J. 2004. Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environment Pollution*, **142**:409-417.

Faure, G. 1986. *Principles of Isotope Geology*, 2 ed. New York, John Wiley & Sons. 589 p.

Faure,G.; Mesing,T. M. 2005. *Isotopes: Principles and Applications*. New York, John Wiley & Sons. 3ed. 928p.

Feng,H.; Han,X.; Zhang,W.; Yu,L. 2004. A preliminary study of heavy metal contamination in yangtze river intertidal zone due to urbanization. *Marine Pollution Bulletin*. **49**:910 - 915.

Fernández, A. C. R.; Osuna, F. P.; Fucugauchi, J. U.; Preda, M. 2005. ^{210}Pb geochronology of sediment accumulation rates in Mexico City metropolitan zone as recorded at Espejo de los Lirios lake sediments. *Catena*. **61**: 31- 48.

Ferrand,J.L., Hamelin, B., Monaco A. 1999. Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean sea).*Continental Shelf Research*, **19**: 23-47.

Föstner, U. 1987. *Applied environment geochemistry*. London: Academic Press Inc., 395-419p.

Fuck, R.A.; Dantas, E.L; Pimentel, M.M.; Botelho, N.F.; Armstrong, R.; Laux, J.H.; Junges, S.L.; Soares, J.E.; Praxedes, I.F. 2014. Paleoproterozoic crust-formation and reworking events in the Tocantins Province, central Brazil: A contribution for Atlantica supercontinent reconstruction. *Precambrian Research*.**244**: 53-74

Garçon, M., Chauvel, C., France-Lanord, C., Limonta, M., Garzanti, E., 2013. Removing the “heavy mineral effect” to obtain a new Pb isotopic value for the upper crust. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 14, 9. <http://dx.doi.org/10.1002/ggge.20219>.

Garçon, M., Chauvel, C., France-Lannord, C., Limonta, M., Garzanti, E. 2014. Which minerals control the Nd–Hf–Sr–Pb isotopic compositions of river sediments?. *Chemical Geology*. **364**:42-55.

Gibbs, R.J. 1967. Geochemistry of the Amazon river system, part I. The factor that control the salinity and composition and concentration of the suspended solids. *Geological Society of America Bulletin*. **78**:1203-1232.

Gioia, S. M. C. L. 2004. Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em lagoa Feia-Go. Tese de Doutorado, UnB, 146p.

Gioia, S.M.C.L.; Pimentel, M.M.; Tessler, M.; Dantas, E.L.; Campos, J.E.G.; Guimarães, E.M.; Maruoka, M.T.S.; Nascimento, E.L.C. 2006. Sources of anthropogenic lead in sediments from an artificial lake in Brasília-central Brazil. *Science of the Total Environment*, **356**:125-142.

Goldstein, S.J. & Jacobsen, S.B. 1988. Nd e Sr isotopic systematic of river water suspended material. Implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Sciences Letters*. **87**:249-265.

Gregório, A.M.S. 2008. Contribuição à gestão ambiental da baía do Guajará (Belém – Pará-Amazonia) de estudo batimétrico através e sedimentológico. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFRGS. 128p.

Gregório, A.M.S.; Mendes, A.S. 2009. Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Pará River estuary (Guajara Bay, Amazon). *Continental Shelf Research*. **29**:609-618.

Gromet, P.L.; Dymek, P.F.; Haskin, L.A.; Korotev, R.L. 1984. The North American Shale Composite: its composition, major and minor element characteristics. *Geochimica Cosmochimica Acta*. **48**(12):2469-2482.

Guyot, J.L.; Jouanneau, J.M.; Soares, L.; Boaventura, G.R.; Maillet, N.; Lagane, C. 2007. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon Basin. *Catena*. **71**:340–356.

Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Research*. **14**(8):975-1001.

Hasui, Y.; Abreu, F.A.M.; Villas, R.N.N. 1984a. Província Parnaíba. In: Almeida, F.F.M., Hasui, Y. (Coord.) O Pré-cambriano do Brasil. São Paulo: Edgard Blücher, 36-45p.

Helland,A.; Aberg,G.; Skei,J. 2002. Source dependent behavior of lead and organic matter in the Glomma estuary, SE Norway: evidence from isotope ratios. *Marine Chemistry*, **78**:149-169.

Hoernle,K.; Tilton,G.; Schincke,H.U. 1991. Sr-Nd-Pb isotope evolution of Gran Canarian: coincidence for shallow enriched mantle beneath the Canaries Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.***106**: 44-63.

Holanda,N.S. 2010. Comportamento de metais pesados e nutrientes nos sedimentos de fundo da baía do Guajará e baía do Marajó. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPA. 100p.

Horbe,A.M.C.; Trindade,I.R. 2009. Química, isotópicos de Pb e proveniência de sedimentos da bacia do rio Solimões. *Revista Brasileira de Geociências*.**39**: 2-4.

Horbe,A.M.C.; Trindade,I.R.; Dantas,E.L.; Santos,R.V.; Roddaz,M. 2014. Provenance of quaternary and modern alluvial deposits of the Amazonian floodplain (Brazil) inferred from major and trace elements and Pb–Nd–Sr isotopes. *Paleogeography, Paleoclimatology and Paleoecology*. **411**:144-154.

Hortellani,M.A.; Sarkis,J.E.S.; Abessa,D.M.S.; Sousa,E.C.P.M. 2008. Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos - São Vicente. *Química Nova*. **31**(1):10 - 19.

Hurley,P.M.; Almeida,F.F.M.; Melcher,G.C.; Cordani,U.G.; Rand,J.R.; Kawashita,K.; Vandomos,P.; Pinson,W.H.; Fairbairn, H.W. 1967. Test of continental drift by comparison of radiometric ages. *Science*. **157**:495–500.

IBGE 2000, Atlas nacional do Brasil. 3ª Edição. Rio de Janeiro.

IDESP. Instituto de Desenvolvimento Econômico Social do Estado do Pará. 1974. Estudos integrados da ilha do Marajó. Belém,PA. 333p.

IDESP. Instituto de Desenvolvimento Econômico Social do Estado do Pará. 1990. Um estudo Ambiental do estuário Guajarino. (Relatório de Pesquisa, 17). 154p.

Jesus,H.C.; Costa,E.A.; Mendonça,A.S.F.; Zandonade,E. 2004. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. *Quimica Nova*. **27**(3): 378-386.

Khan,R.; Israili,S.H.; Ahmad,H. 2005. Heavy metal pollution assessment in surface water bodies and its suitability for irrigation around the neyevli lignite mines and associated industrial complex, Tamil Nadu, India. *Mine Water and the environment*. **24**:155-161.

Klein,E.L.; Lopes,E.C.S. 2011. Geologia e recursos minerais da Folha Centro Novo do Maranhão - SA.23-Y-B-I, Estados do Maranhão e Pará, Escala 1:100.000. CPRM, Belém (CD-ROM).

Klein,E.L.; Moura,C.A.V. 2001. Age constraints on granitoids and metavolcanic rocks of the São Luís Craton and Gurupi Belt, northern Brazil: implications for lithostratigraphy and geological evolution. *International Geology Review*. **43**:237-253.

Klein,E.L.; Moura,C.A.V. 2008. São Luís Craton and Gurupi Belt (Brazil): possible links with the West African Craton and surrounding Pan-African belts. In:Pankhurst, R. et al. (Org.). West Gondwana: Pre-Cenozoic correlations across the South Atlantic Region. London: The Geological Society of London (*Geological Society*, Special Publications). **294**:137-151.

Klein,E.L.; Moura,C.A.V.; Pinheiro,B.L.S. 2005a. Paleoproterozoic crustal evolution of the São Luís Craton, Brazil: evidence from zircon geochronology and Sm-Nd isotopes. *Gondwana Research*. **8**(2):177-186.

Klein,E.L.; Moura,C.A.V.; Krymsky,R.; Griffin,W.L. 2005b. The Gurupi belt in northern Brazil: lithostratigraphy, geochronology, and geodynamic evolution. *Precambrian Research*.**141**: 83-105.

Klein,E.L.; Rodrigues,J.B.; Lopes,E.C.S.; Soledade,G.L. 2012. Diversity of Rhyacian granitoids in the basement of the Neoproterozoic-Early Cambrian Gurupi Belt, northern Brazil: Geochemistry, U–Pb zircon geochronology, and Nd isotope constraints on the Paleoproterozoic magmatic and crustal evolution. *Precambrian Research*. **220-221**:192-216.

Kobber,B.; Wessels,M.; Bollhöfer, A.; Mangini,A. 1999. Pb isotopes in sediments of Lake Constance, central Europe constrain the heavy metal pathways and the pollution history of

the catchment, the lake and the regional atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **63**(9):1293-1303.

Komarék, M.; Ettler, V.; Chrástný, V.; Mihaljevic, M. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*. **34**:562-577.

Kylander, M.E.; Klaminder, J.; Bindler, R.; Weiss, D.J. 2010. Natural lead isotope variations in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **1-2**:44 -53.

Lafon, J.M.; Nascimento, S.M.; Corrêa, J.A.M.; Babinski, M.; Dias, F.F.; Taddei, M.H.T. 2008. Heavy metal distribution, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ signature and ^{210}Pb geochronology of bottom sediments from the Guamá river and Guajará bay, Belém-PA-Brazil. VI South American Symposium on Isotope Geology, Argentina.

Lafon, J.M.; Rodrigues, E.M.S.; Scheller, T. 1993. Geocronologia Pb-Pb em feldspato e rocha total: procedimento experimental e exemplos de aplicação. In: 4º Congresso Brasileiro de Geoquímica. Brasília, *Boletim resumos expandidos*, 242-244 p.

Le Fèvre, B.; Pin, C. 2005. A straightforward separation scheme for concomitant Lu-Hf and Sm-Nd isotope ratio and isotope dilution analysis. *Analytica Chimica Acta*. **543**(1-2):209-221.

Lesquer, A., Beltrão, J.F., De Abreu, F.A.M. 1984. Proterozoic links between northeastern Brazil and West Africa: a plate tectonic model based on gravity data. *Tectonophysics*. **110**(1-2):9-26.

Lima, C.S.; Moura, C.A.V.; Siqueira, N.V.M.; Galarza, M.A. 2010. Determination of the isotope composition of lead and strontium in crude oil and derivatives and prospective environmental applications. In: VII South American Symposium on Isotope Geology, 7, 2010, Brasília, *Extended Abstract*, CD-ROM.

Lima, E.A.R.; Siqueira, G.W.; Lima, W.N.; Mendes, A.S. 2004. Aplicação da técnica de infravermelho na identificação e caracterização da matéria orgânica nos sedimentos de fundo da plataforma continental do Amazonas. *Geochimica Brasiliensis*. **18**(1):46-53.

Lima G.M.P.; Vilas Boas, G.S.; Costa, A.B.; Argollo, R.M. 2011. Taxas de sedimentação recentes provenientes dos métodos Cs^{137} e Pb^{210} e estimativa de preenchimento do estuário Jacuípe, Bahia, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*. **41**(1): 44-55.

Lima,R.R. 1979. Influência da água do mar no rio Pará. Belém, Faculdade de Ciências Agrárias do Pará (FCAP), (Inf. Téc, 3).

Lokeshwari,H. & Chanpadrappa,G.T. 2007. Effects of heavy metal contamination from anthropogenic sources on Dasarahalli tank, India H. *Lakes & Reservoirs: Research and management*. **12**:121-128.

Loring,D.M.; Rantala,R.T.T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marina sediments and suspended partilate matter. *Eart-Science Reviews*. **32**:235-283.

Louvat, P. & Allègre,C.J. 1997. Present denudation rates on the island of Reunion determined by river geochemistry: Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochemistry e Cosmochimca Acta*. **61**:3645-3669.

Mahiques,M.M.; Tassinari,C.C.G.; Marcolini,S.; Violante,R.A., Figueira,R.C.L.; Silveira,I.C. A.; Burone,L.; Sousa,S.H.M. 2008. Nd and Pb isotope signatures on the Southeastern South American uppermargin: Implications for sediment transport and source rocks. *Marine Geology*. **250**:51-63.

Maldaner,C.; Martins,V.; Bertolo,R.; Hirata,R. 2013. Strontium isotopic signature of groundwater from Adamantina aquifer, Bauru Basin, Brazil. *Procedia Earth and Planetary Science*. **7**: 958-961.

Martorano,L.G.; Pereira,L.C.; Cesar,E.G.M.; Pereira,J.C.B. 1993. Estudos climáticos do estado do Pará, classificação climática (Köppen) e deficiência hídrica (Thornjhwate, Mather). Belém, SUDAM/ Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS. 53p.

Mazzeo, T. E. 1991. Avaliação ambiental das vias de drenagem da região metropolitana de Belém quanto à distribuição dos elementos Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb e Zn. Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, UFPa. 141p.

McDaniel, D.K.; McLennan,S.M.; Hanson,G.N. 1997. Provenance of the Amazon Fan muds: Constraints from Nd and Pb isotopes, in Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., and Peterson, L.C., eds., *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*: College Station, Texas, Ocean Drilling Program.**155**:169-176.

McGrath,S.P., Smith,S. Nickel. In: Alloway. B.J. 1990. *Heavy metals in soils*. New York: John Wiley. 125-50p.

McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews Mineralogy Geochemistry*. **21**(1):169-200.

Mearns,E.W. 1992. Samarium-Neodymium isotopic constraints on the provenance of Brent group. In. A.C. Morton, R.S. Haszeldine, M.R. Giles, S. Brown (eds.) *Geology of the Brent Group. Geological Society Special Publication*, **61**:213-255.

Medeiros Filho,L.C.; Lafon,J.M.; Souza Filho, P.W.M. 2016. Pb-Sr-Nd isotopic tracing of the influence of Amazon river on bottom sediments in the lower Tapajós river. *Journal of SouthAmerican Earth Sciences*. **70**: 36-48.

Menezes,L.B.C. 1999. Considerações biogeoquímicas de ecossistemas amazônicos: rios e lagos selecionados nas microrregiões bragantina, do salgado, e guajarina. Tese de Doutorado, Centro de Geociências, UFPa. 169p.

Miller J.R., Lechier P.J., Mckin G., Germanoski D., Villarroel L.F. 2007. Evaluation of particle dispersal from milling operations using lead isotopic fingerprinting techniques, Rio Pilcomayo Basin, Bolivia. *Science of the Total Environment*, **384**: 355-373.

Millot, R., Allègre, C.J., Gaillardet, J., Roy, S. 2004. Lead isotopic systematics of major riversediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crustal. *ChemicalGeology*. **203**:75-90.

Mizusaki,A.M.P.; Kawashita,K.; Filho,A.T. 1998. Razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em sedimentos recentes implicações na datação radiométrica das rochas sedimentares. *Pesquisas em Geociências*. **25**(1):75-88.

Monna,F.; Dominik,J.; Loizeau,J.L.; Pardos,M.; Arpagus,P. 1999. Origin and evolution of Pb in sediments of lake Geneva (Switzerland–France). Establishing a stable Pb record. *Environment Science Technology*. **33**:2850–7.

Moraes,R.P.; Figueiredo,B.R.; Lafon,J.M. 2004. Pb isotopic tracing of metal pollution source in the Ribeira Valley, Southeastern Brazil. *Terrae*. **1**(1):26 - 33.

Morales,G.P. 2002. Avaliação ambiental dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área de abrangência do depósito de resíduos sólidos do Aurá – Belém-PA.Tese de Doutorado, Centro de Geociências, UFPa. 249p.

Moura, C.A.V.; Abreu, F.A.M.; Klein, E.L.; Palheta, E.S.M.; Pinheiro, B.L.S.2003. Geochronology of the São Luis Craton and the Gurupi Belt, Brazil. In: IV South American Symposium on Isotope Geology- SSAGI, Salvador,short papers. v.4,225-228 p.

Moura,C.A.V.; Gaudette,H.E.; Carvalho,M.C.; Morales,G.P. 2004. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). *Terrae*. **1**(1):16-25.

Moura,C.A.V.; Pinheiro,B.L.S.; Nogueira,A.C.R.; Gorayeb,P.S.S.; Galarza,M.A. 2008. Sedimentary provenance and palaeoenvironment of the Baixo Araguaia Supergroup: constraints on the palaeogeographical evolution of the Araguaia Belt and assembly of west Gondwana. *Geological Society*. **294**:173-196.

Moura,E.M. 2007. Mapeamento Halo de dispersão formado por efluentes no trecho compreendido entre o bairro de Val-de-Cans e o distrito de Icoaraci. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências. UFPa. 98p.

Mortatti,J.; Hissler,C.; Probst,J.L. 2010. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da Bacia do rio Tietê. Revista do Instituto de Geociências - USP, *Série Científica*, São Paulo. **10**(2):3-11.

Müller,G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Journal Geology*. **2**:108 - 118.

Munksgaard,N.C.; Batterham,G.J.; Parry,D.L. 1998. Lead isotope ratios determined by ICP-MS: investigation of anthropogenic lead in seawater and sediment from Gulf of Carpentaria, Australia. *Marine Pollution Bulletin*. **36**(7):527-534.

Nascimento, S.M. 2007. Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual e da concentração de metais pesados em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém-Pará). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPa. 103p.

Négrel,P.; Allégre,C J.; Dupré,B.; Lewin,E. 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth Planet Science Letters*. **120**:59-76.

Nelson,B.K.; DePaolo,D.J. 1988. Application of Sm-Nd and Rb-Sr isotope systematic of provenance and basin analysis. *Journal Sed. Petrology*. **58**:348-357.

Nery,J.R.C.; Bonotto,D.M. 2011. ^{210}Pb and composition data of near-surface sediments and interstitial waters evidencing anthropogenic inputs in Amazon River mouth, Macapá, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*. **102**:348 - 362.

Oliveira, A.H.P. 1997. Metais pesados nos arredores de depósitos de lixo de Belém, PA. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPA. 124p.

Oliveira,D.C.; Lafon,J.M.; Lima,M.O. 2016. Distribution of trace metals and Pb isotopes in bottom sediments of the Murucupi River. *North Brazil. International Journal of Sediment Research*. **31**:226-236.

Oliveira,E.C.; Lafon,J.M.; Corrêa,J.A.M.; Carvalho,J.H.S.; Dias,F.F.; Taddei,M.H.T. 2015. Avaliação da distribuição dos metais traços em sedimentos de fundo do sistema hidrográfico da região de Belém (margem oeste da baía do Guajará e rio Carnapijó). *Geochimica Brasiliensis*.**29**(2):139-153.

Oliveira, S.P. 2009. Estudo da composição de Pb em organismos bentônicos, poliquetas e oligoquetas, da baía do Guajará e rio Guamá. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPA. 92p.

Oliveira,S.P., Moura,C.A.V., Rosa Filho,J.S. 2013. Avaliação de Oligochaeta (Tubificinae) e Polychaeta (Nemalycastis abiuma) como bioindicadores da composição isotópica de chumbo: exemplo do estuário guajarino, Belém (PA), Brasil. *Pesquisas em Geociências*, **40**(2): 141-146.

Padoan,M., Garzanti, E., Harlavan, Y., Villa, I.M., 2011. Tracing Nile sediment sources by Sr and Nd isotope signatures (Uganda, Ethiopia, Sudan). *Geochimica Cosmochimica Acta*. **75**:3627-3644.

- Paiva,R.S.; Leça,E.E.; Passavante,J.Z.O.; Melo,N.F.A.C. 2006. Considerações ecológicas sobre o fitoplâncton da baía do Guajará e foz do rio Guamá (Pará, Brasil). *Boletim Museu Emílio Goeldi, Ciências Naturais*. Belém. **1**(2)133-146.
- Palheta, E.S.M., Abreu, F.A.M., Moura, C.A.V. 2009. Granitóidesproterozóicos como marcadores da evolução geotectônica da região nordeste do Pará, Brasil.*Revista Brasileira de Geociências*. **39**(4):647-657.
- Palmer,M.R.; Edmond,J.M. 1992. Controls over strontium isotope composition of river water. *Geochim. Cosmochimica Acta*. **56**:2099 - 2111.
- Paoliello,M.M.B.; Chasin,A.A.M. 2001. Série Cadernos de Referência Ambiental, Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Salvador, v.3,144p. Palheta, E. S. M. 2001. Evolução geológica da região nordeste do Estado do Pará com base em estudos estruturais e isotópicos de granitóides. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências, UFPa, Belém. 143p.
- Pará 30 Graus:www.para30graus.pa.gov.br/Rec_CAtlantica.htm. Acesso em Julho de 2015.
- Paranaguá,P.; Melo,P.; Sotta,E.D., Verissimo, A. 2003. Belém Sustentável. Imazon, 111p.
- Parra, M, Pujos, M. 1998. Origin of late Holocene fine-grained sediments on the French Guiana shelf. *Continental Shelf Research*. **18**:1613-1629.
- Pedrozo,M.F.M.; Lima,I.V. 2001. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos. Série Cadernos de Referência Ambiental,Salvador. v.2,128p.
- Pejrup, M. 1988. The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach. In: Boer, P.L.,Van Gelder, A., Nio, S.D. (eds.). *Tide-influenced Sedimentary Environments and Facies*. D. Reidel, Dordrecht, 289-300p.
- Penteado,A.R. 1968. Belém do Pará: estudo de cartografia urbana. Coleção Amazônica, Série José Veríssimo. Universidade Federal do Pará. v. 2, 448p.
- Pereira,K.R.B. 2001. Caracterização geoquímica de sedimentos de fundo da orla de Belém - PA. Dissertação de Mestrado, Centro de Geociências. UFPa. 100p.
- Pfaffstetter,O. 1989. Classificação de Bacias Hidrográficas – Metodologia de Codificação. Rio de Janeiro, RJ: DNOS.19p.

Pinheiro,B.L.S.; Moura,C.A.V.; Gorayeb,P.S.S. 2011. Proveniência das rochas metassedimentares do Cinturão Araguaia com base em datações Pb-Pb em zircão e idades-modelo Sm-Nd. *Revista Brasileira de Geociências*. **41**(2): 304-318.

Pinheiro,B.L.S.; Moura,C.A.V.; Klein,E.L. 2003. Estudo de proveniência em arenitos das formações Igarapé de Areia e Viseu, nordeste do Pará, com base em datação de monocristais de zircão por evaporação de chumbo. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 8, Resumo Expandidos Manaus: SBGNúcleo Norte, CD-ROM.

Pinheiro,R.V.L. 1987. Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará- Belém (PA). Dissertação de Mestrado Centro de Geociências, UFPa. 179p.

Platzner,I.; Ehelichs,S., Halicz,L. 2001. Isotope-ratio measurements of lead in NIST reference materials by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. **370**:624-628.

Porto,L.J.L.S. 2009. Estudo da qualidade dos sedimentos de fundo do rio Barcarena-PA. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPa. 101p.

Queiroz,M.M.A.; Horbe,A.M.C.; Moura,C.A.V. 2011. Mineralogia e química dos sedimentos de fundo do médio e baixo Madeira e de seus principais tributários – Amazonas – Brasil. *Acta Amazônica*. **41**(4):453-464.

Queiroz,M.M.A.; Horbe,A.M.C.; Seyler,P.; Moura,C.A.V. 2009. Hidroquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães, Amazonas-Brasil. *Acta Amazônica*. 943-952.

Remus,M.V.D.; Souza,R.S.; Cupertino,J.A.; De Rosi,L.F.; Dani,N.; Lelarge,M. L.V. 2008. Proveniência sedimentar; métodos e técnicas aplicadas. *Revista Brasileira de Geociências*. **38**:166-185.

Reynolds, R.C.; Moore, D.M. 1992. *X-ray diffraction and the analysis of clay minerals*, Oxford University Press: New York, 332p.

Ribeiro,E.F.; Araújo,L.G. 2009. Reconstituição histórica do teor de flúor em perfis de sedimentos através da geocronologia. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), FAE - SP. 52p.

Roddaz, M.; Viers, J.; Brusset, S.; Baby, P.; Herail, G. 2005. Sediment provenances and drainage evolution of the Neogene Amazonian foreland basin. *Earth Planetary Science Letters*. **239**: 57-78.

Roddaz, M.; Viers, J.; Moreira-Turcq, P.; Blondel, C.; Sondag, F.; Guyot, J.L.; Moreira, L. 2014. Evidence for the control of the geochemistry of Amazonian floodplain sediments by stratification of suspended sediments in the Amazon. *Chemical Geology*. **387**: 101-110.

Rodrigues, A.S.L.; Júnior, H.A.N. 2009. Valores de *background* geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. *Revista Escola de Minas, Ouro Preto*. **61**(2): 155 – 165.

Roig, H.L., Rego, A.P.M., Dantas, E.L., Meneses, P.R., Walde, D.H.G., Gioia, S.M.L.C., 2005. Assinatura isotópica Sm-Nd de sedimento em suspensão: implicações na caracterização da proveniência dos sedimentos do rio Paraíba do Sul, São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, **35**(4): 503- 514.

Rossetti, D.F. 2006. Evolução sedimentar miocênica nos estados do Pará e Maranhão. INPE. **1**: 1-15.

Rossetti, D.F. 2001. Late Cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes. *Journal of South American Earth Sciences*. **14**: 77- 89.

Rossetti, D.F.; Góes, A.M. Geologia. In: Rossetti, D.F.; Góes, A.M. (Eds.) O Neógeno da Amazônia Oriental. Belém: Museu Paraense Emílio Goeldi, 2004. 13-52p.

Rossetti, D.F.; Valeriano, M.M.; Thallês, M. 2007. An abandoned estuary within Marajó Island: implications for late quaternary paleogeography of northern Brazil. *Estuaries and Coasts*. **30**: 813-826.

Rousseau, T.C.C.; Sonke, J.E.; Chmellef, J.; Van Beek, P.; Souhaut, M.; Boaventura, G.; Seyler, P.; Jeandel, C. 2014. Rapid neodymium release to marine waters from lithogenic sediments in the Amazon estuary. *Nature Communications*. DOI: 10.1038/ncomms8592

Rudnick, R.L., Gao, S. 2003. Composition of the Continental Crust. In: Holland, H.D. and Turekian, K.K. Eds., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, New York. 1-64p.

Sá, J.H.S. 1969. Contribuição á geologia dos sedimentos terciários e quaternários da região bragantina. Universidade do Rio de Janeiro, Boletim do Instituto de Geologia, **3**: 21-36.

SAHRA - Sustainability of semi-arid Hydrology and Riparian Areas. 2009. *Ensuring water in a changing world. Isotopes and Hydrology*. Disponível em: <<http://www.sahra.arizona.edu/programs/isotopes>>. Acesso em: maio 2009.

Samanidou,V. Fytianos,K. 1990. Mobilisation of heavy metals from river sediments of Northern Greece by complexing agents. *Water, Air and Pollution*. **52**:217-225.

Santos,R.V.; Sondag,F.; Cochonneau,G.; Lagane,C.; Brunet, P.; Hatting, K.; Chaves, J.G.S. 2014. Source area and seasonal $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in rivers of the Amazon basin. *Processes Hydrological*. **29**(2):187-197.

Santos,S.N.; Lafon,J.M.; Corrêa,J.A.M.; Babinski,M.; Dias,F.F. ,Taddei, M.H.T. 2012. Distribuição e assinatura de Pb em sedimentos de fundo da foz do rio Guamá e da baía do Guajará (Belém-Pará). *Química Nova*. **35**(2):249 - 256.

Saraiva,A.L. L. 2007. Estudo sedimentológico e geoquímico em sedimentos de fundo da baía do Guajará - Belém (PA). Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, UFPa. 122p.

Sato,K; Kawashita,K. 2002. Espectrometria de Massa em Geologia Isotópica. *Revista do Instituto de Geociências - USP, São Paulo*. **2**:57-77.

Shepard,F.P. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*. **24**:151 - 158.

Shi,Q.; Leipe, T.; Rueckert, P.; Di, Z.; Harff, J. 2010. Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China. *Journal of Marine Systems*. **82**:528 - 542.

Shrivastava,P.; Saxena,A.; Swarup,A. 2003. Heavy metal pollution in sewage-fed lake of Bhopal, (M.P.) India. *Lakes Reservoirs: Research and Management*. **8**:1-4.

Silva,C.S.; Pedrozo,M.F.M. 2001. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. *Série Cadernos de Referência Ambiental*, Salvador. v.5-100p

Silva,D.R.A.; Mizusaki,A.M.P.; Milani,E.J.; Tassinari,C.C.G.B. 2006. Idade deposicional da Formação Bananeiras (Bacia de Sergipe-Alagoas): uma aplicação do método radiométrico Rb-Sr em rochas sedimentares. *Geociências Petrobrás*. Rio de Janeiro. **14**(2):235-245.

Soares, M.C.C. 2007. Aplicação de geoindicadores e isótopos de Sr e Pb no estudo geoquímico de sistemas fluviais - o exemplo do rio Mampituba (RS/SC). Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, UFRGS. 232p.

Solomons, W., Forstner, U. 1984. Metals in the hydrocycle. Berlin: Springer-Verlag. 349p.

Souza, S. R., Oliveira, A. O., Hartmann, C. 2008. Utilização do testemunhador *Russian Peat Borer* no Saco do Martins e Arraial, estuário da Laguna dos Patos: RS, Brasil. *Gravel*. **6**(1):1 – 13.

Souza Filho, P.W.M., Cunha, E.R.S.P., Sales, M.E.C., Souza, L.F.M.O., Costa, F.R. 2005. Bibliografia da Zona Costeira Amazônica. Belém/Pa. Museu Paraense Emílio Goeldi, Universidade Federal do Pará, Petrobrás. 401p.

Souza Filho, P.W.M., El-Robrini, M. 1996. Morfologia, processos de sedimentação e litofáceis dos ambientes morfosedimentares da Planície Costeira Bragantina-Nordeste do Pará (Brasil). *Geonomos*. **4**:1-16.

Sposito, G. 2008. The Chemistry Soils, Second Edition. Oxford New York. 329p.

Stacey, J.S. & Kramers, J.D., 1975. Approximation territorial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet Science Letter*. **6**:15-25.

Tatsumoto, M.; Knight, R.J.; Allegre, C.J. 1973. Time differences in formation of meteorites as determined from ratio of lead – 207 to lead – 206. *Science*. **180**:1279 – 1283.

Távora, V.A.; Santos, A.A.; Araújo, R.N. 2010. Localidades fossilíferas da Formação Pirabas (Mioceno Inferior). *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Naturais*, **5**(2): 207-224.

Taylor, S.R.; McLennan, S.H. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 312p.

Teixeira, K.S.L. 2005. Estudo da proveniência dos metarenitos da Formação Viseu, nordeste do Pará, com base em datação de zircão por evaporação de chumbo. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), Universidade Federal do Pará. 50p.

Teutsch, N.; Erel, Y.; Halicz, L.; Banin, A. 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **65**(17):2853-2864.

Torquato, J.R.F., Cordani, U.G. 1981. Brazil-Africa geological links. *Earth Science Reviews*. **17**: 155-176.

Tricca, A.; Stille, P.; Steinmann, M.; Kiefel, B.; Samuel, J.; Eikenberg, J. 1999. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains France, the river Rhine and groundwater. *Chemistry Geology*. **160**:139-158.

Viers, J.; Roddaz, M.; Filizola, N.P.; Guyot, J.L., Sondag, F.; Brunet, P.; Zouiten, C.; Boucayrand, C.; Martin, F.; Boaventura, G.R. 2008. Seasonal and provenance controls on Nd–Sr isotopic compositions of Amazon rivers suspended sediments and implications for Nd and Sr fluxes exported to the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*. **274**(3-4): 511-523.

Wadleigh, M.A.; Veizer, J.; Brooks, C. 1985. Strontium and its isotopes in Canadian rivers, fluxes and global implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1727 – 1730.

Wentworth, C.K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*. **30**:377-392.

WHO. World Health Organization. 1998. Copper. Geneva.

WHO. World Health Organization. 1995. Environmental health criteria 165. lead environmental-aspects. Geneva. 300p.

Wu, W.; Zheng, H.; Xu, S.; Yang, J.; Yin, H. 2012. Geochemistry and provenance of bed sediments of the large rivers in the Tibetan Plateau and Himalayan region. *International Journal of Earth Sciences (GeolRundsch.)*. **101**:1357–1370.

Xue, B.; Yao, S.; Xia, W. 2007. Environmental changes in Lake Taihu during the past century as recorded in sediment cores. *Hydrobiologia*. **581**:117-123.

Zhan, J.; Liu, C.L. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **54**:1051 - 1070.

Zhang, Y.; Chiessi, C.M.; Mülitz, S.; Zabel, M.; Trindade, R.I.F.; Holanda, M.H.B.M.; Dantas, E.L.; Govin, A.; Tiedemann, R.; Wefer, G. 2015. Origin of increased terrigenous supply to the

NE South American continental margin during Heinrich Stadial 1 and the Younger Dryas.
Earth and Planetary Science Letters. **432**:493-500.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

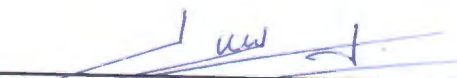
Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de **ELMA COSTA OLIVEIRA**

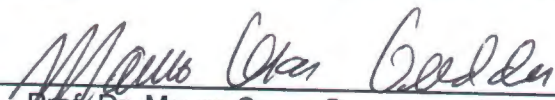
A banca examinadora da Tese de Doutorado de **ELMA COSTA OLIVEIRA** orientanda do Prof. Dr. Jean-Michel Lafon (UFPA), composta pelos professores doutores Mauro Cesar Geraldês (UERJ), José Francisco Berrêdo Reis da Silva (MPEG), Marco Antonio Galarza Toro (UFPA), e Candido Augusto Veloso Moura (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada **"GEOQUÍMICA ELEMENTAL E ISOTÓPICA Pb-Sr-Nd DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DO SISTEMA ESTUARINO DE BELÉM E DO LITORAL PARAENSE"** emite o seguinte parecer:

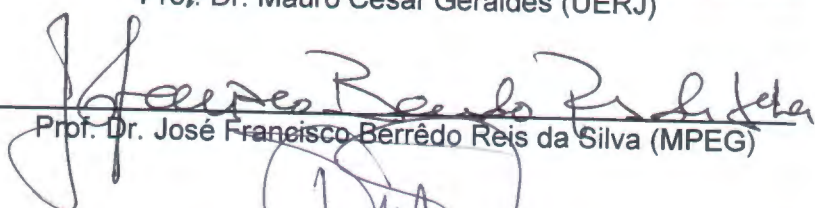
A candidata apresentou um documento com grande quantidade de dados e fez as interpretações pertinentes. Os dados geoquímicos produzidos são importantes para a compreensão dos aspectos do meio ambiente da região metropolitana de Belém em termos da contaminação de metais e de sua avaliação com base em isótopos de chumbo. Na apresentação a candidata mostrou pleno domínio dos temas abordados. Durante a arguição respondeu satisfatoriamente as questões elaboradas pela banca examinadora

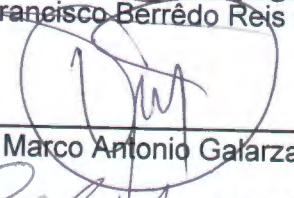
Com base no exposto, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 19 de dezembro de 2016.


Prof. Dr. Jean-Michel Lafon (Orientador – UFPA)


Prof. Dr. Mauro Cesar Geraldês (UERJ)


Prof. Dr. José Francisco Berrêdo Reis da Silva (MPEG)


Prof. Dr. Marco Antonio Galarza (UFPA)


Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura (UFPA)